

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Desenvolvimento de métodos de preparo de amostras para posterior
determinação de elementos traço em biodiesel por espectrometria de massa com
setor eletromagnético com plasma indutivamente acoplado (SF-ICP-MS)

Pâmela Susin Barela

Porto Alegre, agosto de 2017.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Pâmela Susin Barela

Desenvolvimento de métodos de preparo de amostras para posterior
determinação de elementos traço em biodiesel por espectrometria de massa com
setor eletromagnético com plasma indutivamente acoplado (SF-ICP-MS)

Dissertação apresentada como requisito parcial para a
obtenção de grau de Mestre em Química

Prof. Dr. Diogo Pompéu de Moraes
Orientador

Profa. Dra. Juliana Severo Fagundes Pereira
Co-orientadora

Porto Alegre, agosto de 2017.

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre agosto de 2015 e julho de 2017, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do Professor Doutor Diogo Pompéu de Moraes e Co-orientação da Professora Doutora Juliana Severo Fagundes Pereira. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:



Prof. Dr. Érico Marlon de Moraes Flores


Profa. Dra. Dirce Pozebon


Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos


Prof. Dr. Diogo Pompéu de Moraes


Profa. Dra. Juliana Severo Fagundes Pereira


Pâmela Susin Barela

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul e ao Programa de Pós-Graduação em Química pela oportunidade de realização deste trabalho.

À CAPES pela bolsa de mestrado concedida e ao CNPq pelo apoio e sustento deste projeto.

Ao Prof. Dr. Diogo Pompéu de Moraes pela orientação, paciência e todo ensino proporcionado durante a minha formação como aluna de graduação e de pós-graduação.

À Profa. Dra. Juliana Severo Fagundes Pereira pelas contribuições e por todo apoio durante os momentos de dificuldades e dúvidas na realização deste trabalho.

À Profa. Dra. Juliana Charão Marques do Laboratório de Geologia Isotópica da UFRGS, pela disponibilidade da estrutura e auxílio na execução do trabalho.

Aos membros da banca examinadora, Prof. Dr. Érico Marlon de Moraes Flores, Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos e Profa. Dra. Dirce Pozebon pelas contribuições na finalização deste trabalho. À Profa. Dirce também pela orientação durante o estágio de docência.

Aos colegas do LAPAQ por toda ajuda e apoio no desenvolvimento deste trabalho; em especial à Nayara pela amizade e contribuição essencial na realização deste projeto e a Juliana pela grande amizade construída em tão pouco tempo e por todas as sugestões dadas ao trabalho.

Aos colegas que fizeram parte do LAPAQ, Mauro e Katherine, pela amizade e conhecimento compartilhado.

À minha “pequena” grande amiga Rafaela pela compreensão, pelos conselhos e pela amizade nos momentos bons e ruins.

Ao meu noivo, Áttila, por toda a paciência, incentivo e apoio. Sem isso essa jornada seria muito mais difícil.

À minha família, especialmente meus pais Paulo e Mari, por sempre acreditarem em mim e pelo apoio incondicional em todos os momentos da minha vida.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA DO PERÍODO

Resumos em congressos

1. **BARELA, P. S.**; SILVA, N. A.; MORAES, D. P.; PEREIRA, J. S. F.; SOUZA, J. P. Microwave-assisted digestion combined with ultraviolet radiation for further determination of trace elements in biodiesel by SF-ICP-MS. In: 46th World Chemistry Congress, 2017, São Paulo/SP.
2. SOUZA, J. P.; **BARELA, P. S.**; KELLERMANN, K.; MORAES, D. P.; POZEBON, D.; PEREIRA, J. S. F. Microwave-induced combustion using diluted acids for digestion of petroleum coke and further metals and rare earth elements determination. In: 46th World Chemistry Congress, 2017, São Paulo/SP.
3. CERVEIRA, C.; **BARELA, P. S.**; KRIGGER, S. P.; MORAES, D. P.; POZEBON, D. Microwave- assisted acid digestion combined with ultraviolet radiation for further As, Cd and Pb determination in rice. In: 46th World Chemistry Congress, 2017, São Paulo/ SP.
4. SOUZA, J. P.; **BARELA, P. S.**; CAMARGO, M. S.; KELLERMANN, K.; MORAES, D. P.; PEREIRA, J. S. F. Metals determination in produced waters by spectrometric techniques after microwave-assisted ultraviolet digestion. In: 46th World Chemistry Congress, 2017, São Paulo/SP.
5. SOUZA, J. P.; CAMARGO, M. S.; **BARELA, P. S.**; KELLERMAN, K.; MORAES, D. P.; PEREIRA, J. S. F. Decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas e ultravioleta de águas de produção para posterior determinação de metais por ICP-OES. In: 18º Encontro Nacional de Química Analítica, 2016, Florianópolis/SC.
6. **BARELA, P. S.**; ALMEIDA, N.; DUTRA, M. H. D.; MORAES, D. P.; PEREIRA, J. S. F.; POZEBON, D. Determinação de elementos-traço em biodiesel por SF-ICP-MS após decomposição assistida por radiação micro-ondas empregando ácido diluído. In: 18º Encontro Nacional de Química Analítica, 2016, Florianópolis/SC.

7. SOUZA, J. P.; CAMARGO, M. S.; **BARELA, P. S.**; MORAES, D. P.; PEREIRA, J. S. F. Determinação de metais em águas de produção por ICP-OES após decomposição assistida por radiação micro-ondas combinada a radiação ultravioleta. In: XXIII Encontro de química da região Sul, 2016, Santa Maria/ RS
8. ENGELMANN, P. M.; SANTOS, V. H. J. M.; PIRES, J. P.; BRUZZA, E. C.; MOSER, L. I.; **BARELA, P. S.**; MORAES, D. P.; BARBIERI, C. B.; AUGUSTIN, A. H.; KETZER, J. M. M.; RODRIGUES, L. F. Utilização de Análise Multivariada como Ferramenta de Identificação da Contaminação das Águas Subterrâneas. In: XXIII Encontro de química da região Sul, 2016, Santa Maria/ RS
9. **BARELA, P. S.**; ALMEIDA, N.; MORAES, D. P.; PEREIRA, J. S. F.; POZEBON, D. Desenvolvimento de metodologia analítica empregando ácido diluído para determinação de contaminantes inorgânicos em biodiesel. In: XXIII Encontro de química da região Sul, 2016, Santa Maria/ RS
10. PEREIRA, J. S. F.; KELLERMAN, K.; MORAES, D. P.; **BARELA, P. S.**; SANTOS, M. F. P. Metals determination in produced waters by sector-field inductively coupled plasma mass spectrometry after microwave-assisted ultraviolet digestion. In: Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, 2016, Tucson/ EUA.
11. MORAES, D. P.; PEREIRA, J. S. F.; MARQUES, J. C.; **BARELA, P. S.**; MICELI, T. M. Metals determination in black shale samples by sector-field inductively coupled plasma mass spectrometry after microwave-assisted digestion. In: Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, 2016, Tucson/ EUA
12. MORAES, D. P.; PEREIRA, J. S. F.; POZEBON, D.; **BARELA, P. S.**; ALMEIDA, N. Multi-element analysis of heavy crude oil samples using sector-field inductively coupled plasma mass spectrometry. In: Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, 2016, Tucson/ EUA.

Artigo completo relacionado com a dissertação publicado em periódico

1. **BARELA, P.S.**; SILVA, N.A.; PEREIRA, J.S.F.; MARQUES, J.C.; RODRIGUES, L.F.; MORAES, D.P. Microwave-assisted digestion using diluted nitric acid for further trace elements determination in biodiesel by SF-ICP-MS. *Fuel*, 204, 85-90, 2017.

Trabalho realizado no período

1. ENGELMANN, P. M.; SANTOS, V. H. J. M.; MOSER, L. I.; CANTO, E. B.; BARBIERI, C. B.; **BARELA, P. S.**; MORAES, D. P.; AUGUSTIN, A. H.; GOUDINHO, F. S.; MELO, C. L.; KETZER, J. M. M.; RODRIGUES, L. F. Environmental monitoring of water resources around a municipal landfill of the Rio Grande do Sul state, Brazil. *Environmental Science and Pollution Research*, 00, 1-14, 2017.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	x
LISTA DE TABELAS.....	xii
LISTA DE ABREVIATURAS.....	xiii
RESUMO.....	xv
ABSTRACT.....	xvi
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 BIODIESEL.....	4
2.2 DETERMINAÇÃO DE CONTAMINANTES INORGÂNICOS EM BIODIESEL ..	9
2.2.1 Metodologias oficiais.....	9
2.2.2 Determinação de elementos traço em biodiesel	10
2.3 PREPARO DE AMOSTRAS	12
2.3.1 Decomposição por via seca em sistema aberto	14
2.3.2 Decomposição por via úmida com aquecimento convencional	15
2.3.3 Decomposição por via úmida em sistema fechado assistida por radiação micro-ondas	17
2.3.4 Decomposição assistida por radiação micro-ondas empregando ácido nítrico diluído	20
2.3.5 Decomposição assistida por radiação micro-ondas e ultravioleta	22
2.4 ESPECTROMETRIA DE MASSA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO (ICP-MS)	26
3 OBJETIVO	33
4.1 AMOSTRAS E MATERIAL DE REFERÊNCIA CERTIFICADO	34
4.2 MATERIAIS E REAGENTES.....	34
4.3 INSTRUMENTAÇÃO	35
4.4 PREPARO DAS AMOSTRAS	38
4.4.1 Decomposição assistida por radiação micro-ondas (MW-AD) empregando ácido nítrico diluído.....	38
4.4.2 Decomposição assistida por radiação micro-ondas e ultravioleta (MW-UV)	39
4.5 AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE DECOMPOSIÇÃO.....	39
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1 AVALIAÇÃO DE INTERFERÊNCIAS NA TÉCNICA DE ICP-MS.....	40

5.1.1	Uso de padrão interno nas determinações por SF-ICP-MS.....	40
5.1.2	Formação de espécies poliatômicas interferentes devido à presença de carbono	43
5.2	AVALIAÇÃO DOS MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRAS.....	46
5.2.1	Decomposição assistida por radiação micro-ondas (MW-AD) empregando ácido nítrico diluído.....	47
5.2.1.1	Avaliação da concentração de ácido nítrico.....	47
5.2.1.2	Avaliação do volume de H ₂ O ₂ na eficiência de decomposição empregando ácido nítrico diluído.....	48
5.2.1.3	Avaliação da massa de amostra de biodiesel	50
5.2.2	Decomposição assistida por radiação micro-ondas e ultravioleta (MW-UV)....	52
5.2.2.1	Avaliação da mistura ácida para MW-UV	53
5.2.2.2	Avaliação da massa máxima de biodiesel na decomposição por MW-UV	55
5.3	DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO EM BIODIESEL POR SF-ICP-MS.....	58
5.4	FIGURAS DE MÉRITO	60
5.4.1	Limites de detecção e quantificação	60
5.4.1	Avaliação da exatidão	62
6	CONCLUSÕES	65
7	REFERÊNCIAS.....	66

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Reação de transesterificação de triglicerídeos. Adaptado de Lobo <i>et al.</i> ¹⁸	5
Figura 2. Representação das reações envolvidas na regeneração do HNO_3 . ⁵²	21
Figura 3. Figura do sistema de MW-UV comercializado pela Anton Paar GmbH. Adaptado de Anton Paar. ⁶⁰	24
Figura 4. Esquema de um separador de massa do tipo duplo foco com geometria Nier-Johnson reversa. Adaptado de Prohaska <i>et al.</i> ⁷⁰	32
Figura 5. Comparação das recuperações obtidas em relação à amostra decomposta por MW-AD, com adição e sem adição de padrão interno, para as determinações por SF-ICP-MS nos modos de baixa a) e média resolução b). As barras representam a média e o desvio padrão para n=3.....	41
Figura 6. Intensidade relativa do sinal do padrão interno ^{115}In em relação às soluções contendo diferentes concentrações de C. As barras representam a média e o desvio padrão para n=3.....	42
Figura 7. Recuperações de analito por SF-ICP-MS, em baixa a) e média b) resolução, para os isótopos de ^{51}V , ^{52}Cr , ^{60}Ni e ^{66}Zn em soluções contendo diferentes concentrações de C. As barras representam a média e o desvio padrão para n=3.....	44
Figura 8. Efeito da concentração de HNO_3 na eficiência de decomposição de 500 mg de biodiesel com e sem adição de H_2O_2 . As barras representam o RCC e a linha a RA. Os resultados são a média e o desvio padrão para n = 3.....	47
Figura 9. Influência do H_2O_2 quando combinado com HNO_3 7 mol L^{-1} na eficiência de decomposição de 500 mg de biodiesel. As barras representam o RCC e a linha a RA. Os resultados são a média e o desvio padrão para n = 3.....	49
Figura 10. Avaliação da eficiência de decomposição de diferentes massas de biodiesel. As barras representam o RCC e a linha a RA. As barras representam o RCC e a linha a RA. Os resultados são a média e o desvio padrão para n = 3.....	50
Figura 11. Perfis obtidos do programa de aquecimento do forno micro-ondas em relação à a) pressão e b) temperatura na decomposição de 500, 600 e 700 mg de biodiesel, com HNO_3 7 mol L^{-1} e 2 mL de H_2O_2	51

Figura 12. Perfis do programa de aquecimento do forno micro-ondas em relação à pressão, temperatura e potência na decomposição de 700 mg de biodiesel, com HNO_3 7 mol L^{-1} e 2 mL de H_2O_2	52
Figura 13. Avaliação da eficiência de decomposição de 500 mg de biodiesel, utilizando o método MW-UV mediante planejamento fatorial completo (2^2). As barras representam o RCC e a linha a RA. As barras representam o RCC e a linha a RA. Os resultados são a média e o desvio padrão para $n = 3$	54
Figura 14. Eficiência de decomposição de biodiesel pelo método MW-UV em função da massa de amostra. As barras representam o RCC e a linha a RA. Os resultados são a média e o desvio padrão para $n = 3$	55
Figura 15. Perfis do programa de aquecimento do forno micro-ondas em relação à pressão, temperatura e potência na decomposição de 500 mg de biodiesel, com HNO_3 7 mol L^{-1} , por MW-UV.	56
Figura 16. Perfis do programa de aquecimento do forno micro-ondas em relação à pressão, temperatura e potência na decomposição de 950 mg de biodiesel, com HNO_3 7 mol L^{-1} , por MW-UV.	57

LISTA DE TABELAS

Tabela I. Especificações físico-químicas do biodiesel em conformidade com as normas regulamentadoras. ²	8
Tabela II. Interferências espectrais observadas na técnica de ICP-MS. Adaptado de Vanhaecke. ⁶⁷	30
Tabela III. Amostras de biodiesel analisadas neste trabalho.....	34
Tabela IV. Parâmetros de operação do SF-ICP-MS.	37
Tabela V. Programa de aquecimento do forno micro-ondas. ⁷⁵ Taxa de aumento de pressão máxima de 0,3 bar s ⁻¹	38
Tabela VI. Interferências por íons poliatômicos de C e recuperação da analito para SF-ICP-MS operado nos modos de baixa e média resolução, para ⁵¹ V, ⁵² Cr, ⁶⁰ Ni e ⁶⁶ Zn em soluções contendo diferentes concentrações de C. Os resultados são a média para n = 3.....	45
Tabela VII. Planejamento fatorial completo (2 ²) para avaliação do método MW-UV.....	53
Tabela VIII. Condições estabelecidas para a decomposição de amostras de biodiesel por MW-AD e MW-UV.....	58
Tabela IX. Resultados obtidos por SF-ICP-MS após a decomposição das amostras de biodiesel pelos métodos MW-AD e MW-UV. Os resultados são a média e o desvio padrão para n = 3. (concentração em µg g ⁻¹).....	59
Tabela X. Limites de detecção e de quantificação obtidos para os métodos MW-AD e MW-UV desenvolvidos para decomposição de amostras de biodiesel. (ng g ⁻¹)	61
Tabela XI. Comparação entre os limites de detecção obtidos neste trabalho com os publicados para diferentes tipos de preparo de amostra de biodiesel. (ng g ⁻¹).....	62
Tabela XII. Resultados obtidos por SF-ICP-MS após a decomposição do CRM HU-1 <i>used oil</i> por MW-AD e MW-UV. Os resultados são a média e o desvio padrão para n = 3. (concentração em µg g ⁻¹).....	63
Tabela XIII. Resultados obtidos por SF-ICP-MS para o ensaio de recuperação por adição de analito pelos métodos MW-AD e MW-UV. Os resultados são a média e o desvio padrão para n = 3.....	64

LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas.

ANOVA: análise de variância, do inglês “*analysis of variance*”

ASTM: Sociedade Americana para Testes e Materiais, do inglês, “*American Society for Testing and Materials*”.

CEN: Comitê Europeu de Normalização, do francês, “*Comité Européen de Normalisation*”.

CRM: material de referência certificado, do inglês, “*Certified Reference Material*”.

EN: Normas Europeias, do francês, “*Normes Européennes*”.

F AAS: espectrometria de absorção atômica com chama, do inglês, “*flame atomic absorption spectrometry*”.

F AES: espectrometria de emissão atômica com chama, do inglês, “*flame atomic emission spectrometry*”.

GF AAS: espectrometria de absorção atômica com forno de grafite, do inglês, “*graphite furnace atomic absorption spectrometry*”.

ICP-MS: espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, do inglês, “*inductively coupled plasma mass spectrometry*”.

ICP-OES: espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado do inglês, “*inductively coupled plasma optical emission spectrometry*”.

LA: ablação à laser, do inglês, “*laser ablation*”

LD: limite de detecção.

LQ: limite de quantificação

MIC: combustão iniciada por micro-ondas, do inglês “*microwave-induced combustion*”

MW: micro-ondas, do inglês, “*microwave*”

MW-AD: decomposição assistida por radiação micro-ondas em sistema fechado, do inglês, “*microwave-assisted digestion*”.

MW-UV: decomposição assistida por radiação micro-ondas e ultravioleta, do inglês “*microwave-assisted ultraviolet digestion*”

NAA: análise por ativação neutrônica, do inglês “*neutron activation analysis*”

NBR: Norma Brasileira Regulamentadora.

PTFE: politetrafluoroetileno

RA: teor de acidez residual, do inglês, “*residual acidity*”

RCC: teor de carbono residual, do inglês, “*residual carbon content*”

SF-ICP-MS: espectrometria de massa com setor eletromagnético com plasma indutivamente acoplado, do inglês, “*sector field inductively coupled plasma mass spectrometry*”.

XRF: espectrometria de fluorescência de raios-X, do inglês “*X-ray fluorescence spectrometry*”

RESUMO

Neste trabalho, a decomposição por via úmida em sistema fechado assistida por radiação micro-ondas (MW-AD) e a decomposição por via úmida em sistema fechado assistida por radiação micro-ondas e ultravioleta (MW-UV) foram avaliadas para amostras comerciais de biodiesel para posterior determinação de Ba, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sr, V e Zn por espectrometria de massa com setor eletromagnético com plasma indutivamente acoplado (SF-ICP-MS). A MW-AD empregando ácido diluído foi primeiramente avaliada sendo possível a decomposição de até 700 mg de biodiesel com HNO_3 7 mol L^{-1} e 2 mL de H_2O_2 30% (m/m). As soluções finais apresentaram teor de carbono residual (RCC) de 8,7% e acidez residual (RA) de 4%. Posteriormente, com o objetivo de obter maior eficiência de decomposição, o método MW-UV foi avaliado para a decomposição de biodiesel. Com o emprego deste método até 950 mg de amostra foram decompostas com HNO_3 7 mol L^{-1} e soluções finais com RCC de 17,4% e RA de 19,3% foram obtidas. As soluções finais, para ambos os métodos, foram adequadas para a determinação de elementos traço por SF-ICP-MS. Possíveis interferências na etapa de determinação dos analitos, causadas pela presença de carbono residual, foram estudadas através do emprego de padrão interno ^{115}In e de ensaios de recuperação de analito para monitorar a formação de espécies poliatômicas no plasma. Os resultados obtidos mostraram a necessidade da utilização de padrão interno, sendo o instrumento operado no modo de baixa resolução para a determinação da maioria dos analitos, com exceção de ^{52}Cr , para o qual o instrumento foi operado no modo de média resolução. A exatidão dos métodos propostos foi avaliada mediante a análise de material de referência certificado, obtendo-se resultados concordantes, com nível de confiança de 95% (teste *t-student*), com os valores certificados para a maioria dos elementos. Ensaios de adição de analito também foram feitos para a avaliação da exatidão e recuperações de 92 à 109% foram obtidas. Os limites de detecção (LD) obtidos para o método MW-UV foram inferiores aos obtidos para MW-AD, na faixa de 0,08 a 6,9 ng g^{-1} e 1,0 a 14 ng g^{-1} , respectivamente.

Palavras chaves: biodiesel, MW-AD, MW-UV, determinação de elementos traço, SF-ICP-MS.

ABSTRACT

In this work, the microwave-assisted digestion (MW-AD) and microwave-assisted ultraviolet digestion (MW-UV) were evaluated for commercial biodiesel samples for subsequent determination of Ba, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sr, V and Zn by sector field inductively coupled plasma mass spectrometry (SF-ICP-MS). Using the MW-AD method with diluted acid up to 700 mg of biodiesel were digested with 7 mol L⁻¹ HNO₃ and 2 mL of 30% (w/w) H₂O₂. Final solutions presented residual carbon content (RCC) of 8.7% and residual acidity (RA) of 4%. In order to improve the digestion efficiency, the MW-UV method was evaluated for biodiesel digestion. Using MW-UV method up to 950 mg of sample were digested with 7 mol L⁻¹ HNO₃ and the final solutions with RCC of 17.4% and RA of 19.3% were obtained. The final solutions obtained for both methods were suitable for the determination of trace elements by SF-ICP-MS. Interferences in the determination step were studied using ¹¹⁵In as internal standard and analyte recovery to monitor the formation of polyatomic species in the plasma. The low resolution mode was used for the determination of almost of the analytes with the exception of ⁵²Cr that was determine using medium resolution mode. Accuracy of the investigated methods were evaluated by analysis of certified reference material and the values obtained were in agreement with 95% confidence level (t-student test) with the certified values for all elements. Analyte recovery was also performed to evaluate the accuracy and recoveries of 92 to 109% were obtained. The limits of detection (LOD) obtained by the MW-UV method were lower than MW-AD method and are in the range of 0.08 to 6.9 ng g⁻¹ and 1.0 to 14 ng g⁻¹, respectively.

Keywords: biodiesel, MW-AD, MW-UV, trace elements determination, SF-ICP-MS.

1 INTRODUÇÃO

A produção de energia a partir de fontes alternativas é de extrema importância para o crescimento econômico sustentável da sociedade. Entre as fontes de energias renováveis de maior interesse atual, destaca-se o biodiesel.¹ O biodiesel é um combustível renovável, geralmente, obtido a partir da reação de transesterificação de óleo vegetal e/ou gordura animal com um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol), na presença de uma base forte que atua como catalisador da reação. O combustível produzido é uma mistura de mono-álquil ésteres de cadeia longa que pode ser utilizado na forma pura, ou misturado com diesel em diferentes proporções.²

O biodiesel possui características atrativas quando comparado aos combustíveis fósseis, como melhor lubricidade, devido à sua maior viscosidade, além de promover uma redução significativa da emissão de CO, CO₂, SO₂ e hidrocarbonetos, possuindo baixa toxicidade, baixo teor de enxofre e compostos aromáticos.³ No Brasil, a adição de 8% (v/v) de biodiesel ao diesel comercial é regulamentada, e esta fração tende a aumentar nos próximos anos, o que deve aumentar consideravelmente a demanda pelo biocombustível.⁴

Com a crescente demanda do biodiesel, se faz necessária a caracterização e monitoramento da qualidade do biocombustível produzido. As normativas oficiais fazem a regulamentação de parâmetros físico-químicos com intuito de garantir a qualidade das emissões de queima, o bom desempenho do motor e a segurança no transporte e armazenamento do biodiesel. Dentre os parâmetros que devem ser frequentemente monitorados estão os teores máximos permitidos de Ca, Na, K, Mg, P e S,^{2, 5, 6} que são considerados contaminantes inorgânicos que podem estar presentes no biodiesel através da matéria-prima, do processo de produção e/ou armazenamento. Elevadas concentrações desses elementos podem promover a redução da estabilidade oxidativa do biodiesel, a corrosão de peças metálicas dos motores e levar a danos ambientais.⁷⁻⁹

Apesar de não estarem regulamentados nas normativas oficiais, a determinação de elementos traço como Ba, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sr, V e Zn é de grande importância. A presença dos mesmos pode reduzir a qualidade do combustível produzido e induzir a processos oxidativos de degradação, promovendo o desgaste de componentes metálicos dos tanques de armazenamento e dos motores e, ainda, promover poluição ambiental pela emissão de material particulado durante a combustão do biodiesel/diesel.^{7, 10}

As normas oficiais descrevem a determinação de Ca, Na, K, Mg, P e S em biodiesel pelas técnicas de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS), após a diluição da amostra de biodiesel em solvente orgânico.^{2, 5, 6} Apesar da metodologia oficial ser um procedimento simples e rápido, a utilização de solventes orgânicos necessita de cuidados especiais para o manuseio dos mesmos devido à alta toxicidade e a etapa de calibração da técnica analítica escolhida, deve ser realizada com soluções padrão de organometálicos, que tem custo mais elevado que os padrões aquosos.¹¹

O sistema de introdução da amostra no atomizador, geralmente, empregado nas técnicas de ICP-OES e F AAS é baseado no processo de nebulização pneumática. A eficiência do processo de nebulização pneumática depende das propriedades físicas das soluções como, por exemplo, a viscosidade e a tensão superficial. Solventes orgânicos possuem menor viscosidade e densidade, consequentemente a taxa de transporte da solução poderá ser afetada. Além disso, o emprego de solventes orgânicos aumenta a presença de carbono na fonte de energia, o que pode resultar em instabilidade ou extinção do plasma.^{12, 13}

Tendo em vista as desvantagens do emprego de solventes orgânicos no preparo da amostra, a decomposição da mesma antes da etapa de quantificação do analito é um procedimento conveniente para minimizar os efeitos na fonte de excitação/ionização causados pela presença de carbono orgânico. Nesse sentido, com o emprego das técnicas de decomposição soluções finais com baixo teor de carbono residual são produzidas e possíveis interferências causadas pela matriz da amostra podem ser evitadas.

A decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas (MW-AD) em sistema fechado tem sido amplamente empregada nos últimos anos para diferentes tipos de amostras devido às suas atrativas características como a possibilidade de emprego de altas temperaturas e pressões, o rápido aquecimento e a redução nos riscos de contaminação e de perda de analitos por volatilização. Porém, a decomposição de amostras de combustíveis ainda é um desafio, uma vez que o tempo necessário para decomposição pode ser longo e muitas vezes é preciso a adição de ácidos concentrados. O emprego de ácidos concentrados pode aumentar significativamente os valores do branco analítico e consequentemente dos limites de detecção e, além disso, uma etapa prévia de diluição poderá ser necessária antes da introdução em técnicas analíticas baseadas em ICP, uma vez que o uso de ácidos concentrados pode alterar a formação do aerossol na nebulização, resultando numa baixa eficiência de transporte do analito ao plasma.^{14,15}

Nesse sentido, foram avaliadas neste trabalho métodos de preparo de amostras para a decomposição de biodiesel empregando-se a MW-AD com o uso de ácido nítrico diluído para a obtenção de soluções finais com baixo teor de carbono residual para posterior determinação de Ba, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sr, V e Zn por espectrometria de massa com setor eletromagnético com plasma indutivamente acoplado (SF-ICP-MS). Para isso, foram desenvolvidos métodos envolvendo a MW-AD empregando ácido nítrico diluído, baseado no mecanismo de regeneração de HNO_3 em frasco fechado, e a decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas e ultravioleta (MW-UV). Ademais, também foram avaliadas possíveis interferências na determinação de elementos traço em amostras comerciais de biodiesel por SF-ICP-MS

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 BIODIESEL

O consumo global de energia vem aumentando nos últimos anos e um dos maiores problemas relacionado a esse aumento é a utilização de combustíveis fósseis (petróleo, carvão e gás natural) como fonte de energia. O futuro esgotamento dessas fontes de energia e a preocupação ambiental devido a emissão de gases pela queima desses combustíveis, causadores do efeito estufa, aumenta a busca por fontes de energia alternativas, derivadas de matérias-primas renováveis e/ou produzidas por processos sustentáveis. Dentre os combustíveis renováveis de maior interesse nos últimos anos, destaca-se o biodiesel devido a seus benefícios ambientais em relação aos combustíveis fósseis, sua característica biodegradável, baixa toxicidade, produção a partir de recursos renováveis e seu emprego em motores do ciclo Diesel, sem que ocorram alterações de desempenho.^{1, 16}

Apesar do biodiesel possuir propriedades físicas semelhantes ao diesel, as características do biocombustível são atrativas frente ao combustível de origem fóssil, como uma maior eficiência de combustão, melhor lubricidade, menor teor de enxofre e compostos aromáticos e alto índice de cetano.¹ À medida em que a proporção de biodiesel aumenta em uma mistura combustível diesel/biodiesel, alguns efeitos positivos podem ser observados como, por exemplo, redução da emissão de material particulado, monóxido de carbono, SO_x e compostos orgânicos voláteis. Adicionalmente, o transporte e o armazenamento do biodiesel são mais seguros, uma vez que esse tipo de combustível apresenta ponto de fulgor mais alto, além de ser menos tóxico do que o combustível petroquímico.^{3, 17}

A busca de uma fonte alternativa de combustível renovável, tecnicamente e economicamente viável, tem crescido nos últimos anos no Brasil. O biodiesel, por apresentar propriedades similares ao diesel e ser uma fonte de energia renovável, vem sendo introduzido na matriz energética brasileira, uma vez que sua produção e consumo aumentaram consideravelmente desde 2005. O governo brasileiro tornou obrigatória, a partir de 2008, a adição de 2% de biodiesel ao diesel, e essa fração aumentou gradativamente durante os anos seguintes. A partir de março de 2017, a adição de até 8% de biodiesel ao diesel (B8) entrou em vigor e a adição de até 10% (B10) será regulamentada até 2019.⁴

O biodiesel é definido pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) como um combustível derivado de biomassa renovável, para uso em

motores a combustão interna com ignição por compressão, que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil. É composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir de uma reação de transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas de origem vegetal ou animal.²

A reação de transesterificação dos triglicerídeos de óleo vegetal e/ou gordura animal com um álcool de cadeia curta, preferencialmente metanol ou etanol, é conduzida, geralmente, com catalisadores alcalinos como hidróxido de potássio ou hidróxido de sódio, consistindo numa catálise homogênea, onde o subproduto da reação é a glicerina.¹⁸ (Figura 1)

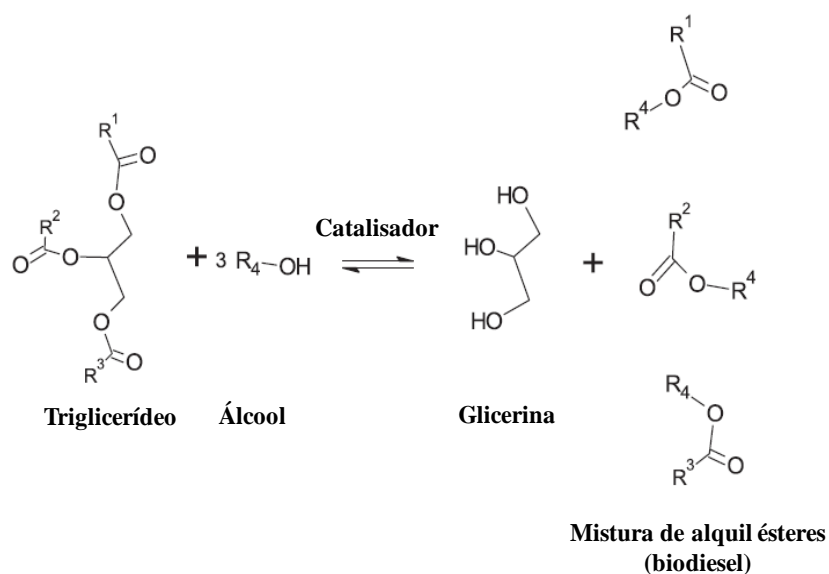


Figura 1. Reação de transesterificação de triglicerídeos. Adaptado de Lobo *et al.*¹⁸

A catálise homogênea é o método mais comum para obtenção de biodiesel e pode ser efetuada com catalisador ácido ou com catalisador alcalino, sendo os catalisadores alcalinos os mais utilizados devido ao baixo custo e a reação ocorrer em temperaturas mais baixas. No entanto, o biodiesel também pode ser obtido através de catálise heterogênea, que reduz a quantidade de água necessária na etapa de lavagem e neutralização, sendo ambientalmente e economicamente mais viável, pois os catalisadores sólidos podem ser facilmente separados e reutilizados. Todavia, a reação de transesterificação através da catálise heterogênea necessita de um tempo mais longo, uma alta proporção molar álcool/óleo e uma alta seletividade para formação do produto desejado.^{1, 17, 19}

Um processo alternativo para a produção de biodiesel é baseado no uso de catalisadores enzimáticos, como a enzima lipase. A principal vantagem do processo enzimático é que a matéria-prima não precisa ser livre de água ou de ácidos graxos livres,

uma vez que lipases podem catalisar reações de transesterificação em presença de água. Além disso, como não há formação de sabões, a purificação do biodiesel é favorecida. Porém, o alto custo do biocatalisador em relação às bases de metais alcalinos e o longo tempo de reação para se obter altas conversões, ainda dificultam o seu emprego na produção de biodiesel em escala industrial.^{1, 17, 19} Ademais, outras possibilidades para intensificação da reação de obtenção do biodiesel já foram avaliadas, como conduzir a reação sob altas temperaturas e pressões, conhecido como processo supercrítico, o aquecimento por radiação micro-ondas e a aplicação de ultrassom para aumentar a miscibilidade entre os reagentes.^{1, 19, 20}

O custo da matéria-prima do biodiesel representa cerca de 75% do custo total de produção do biocombustível.²¹ Portanto, a escolha de uma matéria-prima adequada é de grande importância para garantir um baixo custo de obtenção. O biodiesel pode ser produzido por diferentes tipos de matérias-primas, que podem ser classificadas em três gerações.²⁰ A primeira geração é de óleos vegetais comestíveis, como óleo de soja e de girassol, no entanto, a produção de biodiesel a partir desses óleos faz com que haja a concorrência com o mercado alimentício, aumentando o custo dessas matéria-primas. Além disso, a produção de biodiesel a partir de óleo comestível também tem um impacto ambiental negativo, uma vez que grande parte da terra cultivável deve estar disponível para a produção do biocombustível, criando sérios desequilíbrios ecológicos à medida que diversos países acabam por desmatar florestas para fins de plantio.²² Apesar disso, a primeira geração ainda é a maior fonte de matéria-prima utilizada para produção de biodiesel no mundo.²¹

As matérias-primas de segunda geração são baseadas em fontes não comestíveis, como óleo de mamona, semente de tabaco, óleo de cozinha usado e gordura animal. O emprego desse tipo de matéria-prima para produção de biodiesel apresenta diversas vantagens como a não concorrência com o setor alimentício, uma vez que esses óleos não são adequados para o consumo humano devido à presença de alguns componentes tóxicos. Além disso, a conversão do óleo não comestível é comparável, em termos de qualidade com as matérias-primas de primeira geração. Por outro lado, o biodiesel derivado de matérias-primas de segunda geração possui temperatura de fusão relativamente alta, o que pode levar a baixo desempenho do motor em baixas temperaturas. Ademais, grande parte das gorduras animais contém uma maior quantidade de ácidos graxos saturados, que dificultam a reação de transesterificação, resultando em problemas no processo de produção do biodiesel.^{19, 21-23} Em contrapartida, as matérias-primas de terceira geração, derivadas de microalgas, surgiram como umas das fontes alternativas mais promissoras de lipídios para produção de biodiesel. As microalgas possuem

alta eficiência fotossintética para produção de biomassa, uma maior taxa de crescimento e produtividade, são mais fáceis de cultivar quando comparadas a outros tipos de plantas e, além disso, apresentam um maior rendimento de óleo para produção de biodiesel. No entanto, o óleo extraído de microalgas contém um alto teor de ácidos graxos poli-insaturados em comparação aos óleos vegetais, o que faz com que esses óleos estejam mais suscetíveis à oxidação durante o armazenamento, limitando a sua utilização.²¹

Tendo em vista a crescente demanda mundial do biodiesel, obtido a partir de diferentes matérias-primas e rotas sintéticas, faz-se necessária a caracterização e o monitoramento do biocombustível produzido. O controle de qualidade do biodiesel é regulamentado por agências brasileira (ANP), européia (CEN - *Comité Européen de Normalisation*) e americana (ASTM – *American Society for Testing and Materials*). As especificações estabelecidas estão associadas aos parâmetros físico-químicos que não venham a prejudicar a qualidade das emissões de queima, o bom desempenho do motor e a integridade do mesmo, bem como a segurança no transporte e armazenamento do biodiesel. Na Tabela I são apresentadas as especificações físico-químicas e limites permitidos de acordo com as regulamentações.

Tabela I. Especificações físico-químicas do biodiesel em conformidade com as normas regulamentadoras.²

PARÂMETRO			ANP (ABNT NBR)	ASTM	CEN (EN ISO)
	Unidade	Limite		Resolução	
Massa específica a 20 °C	kg m ⁻³	850 a 900	7148 e 14065	D 1298 e D 4052	3675 e 12185
Viscosidade cinemática à 40 °C	mm ² s ⁻¹	3 a 6	10441	D 445	3104
Teor de água, máx.	mg kg ⁻¹	200	-	D 6304	12937
Contaminação total, máx.	mg kg ⁻¹	24	15995	-	12662
Ponto de fulgor, mín.	°C	100	14598	D 93	3679
Teor de éster, mín.	% massa	96,5	15764	-	14103
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	D 874	3987
Enxofre total, máx.	mg kg ⁻¹	10	15867	D 5453	20846 e 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg kg ⁻¹	5	15553-15556	-	14108, 14109 e 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg kg ⁻¹	5	15867	-	15538
Fósforo, máx.	mg kg ⁻¹	10	15553	D 4951	14107 e 16294
Corrosividade ao cobre 3 h à 50 °C, máx.		1	14359	D 130	2160
Número de cetano	°C	* Anotar	-	D 613 e D 6890	5165
Índice de acidez, máx.	% massa	0,050	14448	D 664	14104
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15771 e 15908	D 6584	14105 e 14106
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344 e 15908	D 6584	14105
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,7	15342, 15344 e 15908	D 6584	14105
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342, 15344 e 15908	D 6584	14105
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342, 15344 e 15908	D 6584	14105
Metanol e/ou etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	14110
Índice de Iodo	g 100 g ⁻¹	* Anotar	-	-	14111
Estabilidade à oxidação à 110 °C, mín.	H	6	-	-	14112 e 15751

* Anotar é uma definição das normas, pois não há limite para esse parâmetro.

De todos os parâmetros regulamentados para o controle de qualidade do biodiesel que são apresentados na Tabela I, serão discutidos com mais detalhes neste trabalho os que se referem ao controle de contaminantes inorgânicos.

2.2 DETERMINAÇÃO DE CONTAMINANTES INORGÂNICOS EM BIODIESEL

2.2.1 Metodologias oficiais

Os contaminantes inorgânicos que são monitorados pelas normativas oficiais, Ca, K, Mg, Na, P e S, podem estar presentes no biodiesel através da matéria-prima, do processo de produção e/ou do armazenamento. A concentração elevada desses elementos pode causar corrosão, afetar o desempenho do motor, reduzir a estabilidade oxidativa do biodiesel e levar a problemas ambientais.^{8, 24, 25}

O fósforo está presente na forma de fosfolipídios, que são encontrados naturalmente na matéria-prima do biodiesel, tanto no óleo vegetal como na gordura animal. Para a remoção de grande parte dos fosfolipídios é necessário que o óleo ou gordura seja submetido a um pré-tratamento térmico, a degomagem, sendo também removidas outras impurezas como ceras, íons metálicos e substâncias coloidais. Além disso, sem essa etapa o rendimento da reação de transesterificação pode ser reduzido de forma significativa. A presença de P no biodiesel pode afetar a conversão catalítica nos motores e aumentar a emissão de CO, CO₂, SO₂, hidrocarbonetos e material particulado. De igual modo, concentrações elevadas de S podem afetar os conversores catalíticos, sendo que a presença do mesmo também está relacionada à emissão de material particulado, corrosão de partes do motor, além de levar a problemas ambientais devido à formação de ácido sulfúrico e sulfônico, durante a oxidação do combustível, que são causadores da chuva ácida.^{18, 25, 26}

Além da matéria-prima, os catalisadores empregados na reação de transesterificação, como KOH e NaOH, podem ser fontes de contaminação e, por isso, é de grande importância a determinação de K e Na no biodiesel. A presença de K e Na em altas concentrações pode provocar corrosão de peças metálicas devido à formação de sólidos abrasivos na câmara de combustão e sabão, ocasionando entupimento dos filtros dos veículos. Cálcio e magnésio podem ser incorporados ao biodiesel pela água de lavagem na etapa de degomagem e também podem formar compostos indesejáveis no motor do veículo, reduzindo o desempenho do mesmo.²⁷⁻²⁹

As normativas nacionais² e internacionais^{5,6} descrevem a determinação de Ca, K, Mg, Na, P e S pela técnica de espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS) ou por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). A técnica de ICP-OES tem vantagens em relação à técnica de F AAS, principalmente por ser multielementar, proporcionar ampla faixa linear, além de maior sensibilidade.

As metodologias oficiais recomendam que o preparo da amostra, previamente à etapa de quantificação, seja a diluição do biodiesel em solvente orgânico, como xileno ou querosene. Apesar de ser um método simples e rápido, a diluição em solvente orgânico tem diversas desvantagens como: alta toxicidade, emprego de padrões organometálicos, que possuem alto custo e menor estabilidade que os padrões aquosos e causar interferências na etapa de determinação, devido à presença de carbono.^{11, 25} É sabido que a eficiência do processo de nebulização pneumática das técnicas de F AAS e ICP-OES depende das propriedades físicas das soluções, como densidade, viscosidade e tensão superficial. Solventes orgânicos têm menor viscosidade e densidade e, portanto, a formação e o transporte do aerossol até o atomizador podem ser afetados, intensificando efeitos de matriz. Ademais, na técnica de ICP-OES, altas concentrações de carbono podem causar a deposição de carbono na tocha e no tubo injetor, instabilidade do plasma ou até a extinção do mesmo, sendo necessário o emprego de câmaras de nebulização refrigeradas e adição de O₂ como gás auxiliar no plasma. Nesses casos são observadas perda de sensibilidade, degradação dos limites de detecção e supressão do sinal analítico.^{12, 13, 30}

Como alternativa ao emprego de solventes orgânicos de alta toxicidade, a diluição em etanol foi proposta por Santos *et al.*³¹, para determinação de Ca, K, Mg, Na e P por ICP-OES. Com a diluição do biodiesel em etanol foi possível utilizar padrões aquosos para calibração, tornando a metodologia mais viável para aplicação em análise de rotina. No entanto, os autores relatam a necessidade de adição de Y como padrão interno para compensar a diferença das propriedades físicas da solução amostra e da solução padrão. Além disso, também foi necessária a adição de O₂ como gás auxiliar no plasma para evitar a deposição de carbono no injetor e instabilidade ou extinção do plasma.³¹

2.2.2 Determinação de elementos traço em biodiesel

Elementos em baixas concentrações como Ba, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sr, V e Zn, podem ser incorporados ao biodiesel devido à presença destes metais na planta (após absorção do solo) ou podem ser incorporados durante a etapa de extração do óleo, síntese, refino,

armazenamento e/ou transporte. Apesar de não haver uma regulamentação específica para o controle desses elementos no biodiesel, a presença dos mesmos pode afetar a qualidade do produto final, induzir processos oxidativos de degradação, influenciar o desempenho do motor à combustão e promover a emissão de poluentes.^{7, 8, 27}

A presença de metais como Co, Cu, Fe, Mn e Ni, geralmente presentes nas ligas metálicas de reatores e tanques de armazenamento, foi avaliada em diversos trabalhos^{7, 9, 10} com o intuito de verificar a influência dos mesmos na estabilidade oxidativa do biodiesel e de misturas biodiesel/diesel. Nesses estudos foi possível observar que esses elementos causam um efeito catalítico, uma vez que à presença dos mesmos desencadeia reações que promovem oxidação do combustível. Além disso, foi observado que a partir de $1,5 \mu\text{g g}^{-1}$ desses metais o período de indução (parâmetro utilizado para avaliar a estabilidade oxidativa) permanece o mesmo, evidenciando esse efeito catalítico que prejudica a estabilidade do combustível. Dentre os elementos avaliados, Cu teve maior efeito catalítico seguido por Co, Mn, Ni e Fe.

Fazal *et al.*²⁴ avaliaram a exposição por um longo período de biodiesel e diesel a ligas de Al e Cu. Os autores constataram que o biodiesel é mais corrosivo que o diesel quando exposto a essas ligas. O índice de acidez, densidade e viscosidade determinados antes e após a exposição do biodiesel às ligas mostraram que em contato com esses metais o combustível sofre uma significativa degradação de suas propriedades e por isso torna-se mais corrosivo.

Nesse sentido, a exposição do biodiesel a ligas desses metais deve ser evitada, devido ao efeito negativo que provocam na estabilidade oxidativa do combustível, podendo promover a formação de sedimentos e depósitos. Além dos metais avaliados nos trabalhos citados, o contato do biocombustível com Pb, Sn e Zn também pode levar a um aumento dos níveis de sedimentos que podem causar a obstrução dos filtros do motor.⁵ Ademais, a presença de outros metais como Ba, Cr, Mo, Sr e V pode causar poluição ambiental devido à emissão de material particulado durante a combustão de misturas biodiesel/diesel.⁸

Tendo em vista os problemas relacionados à presença desses elementos no biodiesel e considerando que muitas vezes esses elementos estão em concentrações muito baixas, necessitando de técnicas analíticas de alta sensibilidade, é de grande importância o desenvolvimento de metodologias analíticas para a determinação de elementos traço em biodiesel. Há diversas metodologias desenvolvidas e publicadas, sendo o preparo de amostras através da formação de emulsão ou microemulsão um dos métodos mais recorrentes. Estando a amostra na forma de microemulsão e emulsão, é possível a utilização de padrões aquosos para calibração, condições brandas de extração dos analitos e, muitas vezes, uso de surfactantes biodegradáveis.^{11, 25, 27}

Para a determinação de Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Na e P por ICP-OES, Souza *et al.*³² avaliaram a formação de uma emulsão do tipo água em óleo, para amostras de biodiesel. Para a formação da emulsão foi necessária adição de 6% (m/m) de surfactante Triton X-100, para garantir um maior tempo de estabilidade (em torno de 12 horas). As determinações foram feitas por ICP-OES. Foi possível realizar a calibração com padrões aquosos, no entanto, o emprego de padrão interno (Y) para correção de interferências foi necessário.

De maneira geral, as microemulsões são mais utilizadas como forma de pré-tratamento do biodiesel do que a formação de emulsões, devido a maior estabilidade.¹¹ Amais *et al.*³³ desenvolveram uma metodologia, com a formação de uma microemulsão composta de 0,5 mL de biodiesel, 0,25 mL de Triton X-100, 0,25 mL de HNO₃ 20% (v/v) e 4 mL de n-propanol, para posterior determinação de Cd, Co, Mn, Ni, Pb, Ti e Zn por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Nesse estudo, a curva de calibração foi preparada a partir de padrões inorgânicos em óleo mineral leve, com o objetivo de padronizar a eficiência de nebulização para as soluções padrão e as microemulsões. Na etapa de quantificação, foi observado que o plasma permanecia estável, mesmo com a introdução de um alto teor de carbono. Entretanto, houve uma redução no desempenho analítico quando não foi adicionado O₂ como gás auxiliar ao plasma e, portanto, as determinações por ICP-MS foram realizadas com uma vazão de O₂ de 37,5 mL min⁻¹, sendo o plasma composto de uma mistura de O₂ e Ar.

Ainda que a literatura apresente diversos trabalhos com o emprego de emulsão e microemulsão para preparo de amostras de biodiesel, a estabilidade na formação das mesmas e a condição final das soluções da amostra, que deve ser compatível com as técnicas analíticas disponíveis para quantificação de elementos traço, são fatores relevantes no emprego desses métodos. Nesse sentido, o preparo mediante a decomposição da amostra pode oferecer vantagens como o baixo teor de carbono nas soluções finais, bem como a redução de possíveis interferências causadas pela matriz da amostra.

2.3 PREPARO DE AMOSTRAS

A etapa de preparo de amostras é considerada a mais crítica entre todas etapas envolvidas na sequência analítica. O tempo necessário para o preparo da amostra pode comprometer em cerca de 61% do tempo total da análise, sendo muitas vezes a etapa de maior custo, além de ser a mais suscetível a erros por contaminação, perda de analitos por

volatilização, entre outros. Atualmente, o desafio no desenvolvimento de métodos de preparo de amostras é a obtenção de resultados com boa precisão e exatidão, em um menor tempo possível, com mínima manipulação da amostra para evitar a contaminação e baixo consumo de reagentes, promovendo a menor geração de resíduos químicos.^{34, 35}

Existem algumas técnicas analíticas que permitem a análise direta da amostra como a espectrometria de fluorescência de raios-X (XRF), a análise por ativação neutrônica (NAA), análise direta de sólidos por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (SS-GF AAS) e ablação a laser com detecção por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (LA-ICP-MS). Diversas vantagens são relacionadas com a análise direta das amostras, como a redução das etapas de pré-tratamento, do tempo de análise, de possíveis riscos de contaminação por manipulação ou utilização de reagentes e a minimização menor produção de resíduos químicos. No entanto, a falta de homogeneidade da amostra pode comprometer a precisão dos resultados analíticos e a calibração com materiais de referência certificados com matriz equivalente à amostra, são algumas das dificuldades encontradas na análise direta de amostras sólidas.^{34, 36}

Para as técnicas que são usualmente empregadas na determinação de elementos traço, como F AAS, ICP-OES e ICP-MS, a amostra deve ser convertida em uma solução para introdução na chama ou ICP, tornando possível a determinação do analito.^{36, 37} Dessa forma, o preparo da amostra pode ser realizado por diluição, extração e decomposição total da amostra. Geralmente, a decomposição total da amostra é mais adequada uma vez que proporciona uma efetiva conversão da sua matriz para formas químicas compatíveis com a técnica de quantificação, reduzindo possíveis interferências causadas pela matriz. Para isso, muitas vezes, é preciso utilizar reagentes químicos e empregar energia suficiente para quebra de ligações e da estrutura cristalina de compostos sólidos.^{34, 37} Os métodos de decomposição podem ser classificados, com base na adaptação de Knapp,³⁷ em:

1. Fusão
 - 1.1 Básica
 - 1.2 Ácida
2. Combustão
 - 2.1 Em sistema aberto
 - 2.1.1 Decomposição por via seca
 - 2.1.2 Decomposição em baixas temperaturas com plasma de oxigênio (Cool Plasma Asher[®])
 - 2.1.3 Combustão de Wickbold com chama hidrogênio-oxigênio
 - 2.2 Em sistema fechado
 - 2.2.1 Combustão em frascos de Schöniger
 - 2.2.2 Decomposição em bomba de combustão
 - 2.2.3 Combustão iniciada por micro-ondas
 - 2.3 Decomposição em sistema de combustão dinâmico
3. Decomposição por via úmida
 - 3.1 Em sistema aberto
 - 3.1.1 Com aquecimento convencional
 - 3.1.2 Com aquecimento por radiação micro-ondas
 - 3.1.3 Com radiação ultravioleta
 - 3.2 Em sistema fechado
 - 3.2.1 Com aquecimento convencional
 - 3.2.2 Com aquecimento por radiação micro-ondas
 - 3.2.3 Com radiação micro-ondas combinada a radiação ultravioleta

Entre todos os métodos de decomposição citados acima, apenas os métodos que já foram aplicados para decomposição de amostras de biodiesel e os métodos que foram avaliados neste trabalho serão discutidos a seguir.

2.3.1 Decomposição por via seca em sistema aberto

A decomposição por via seca é um dos métodos mais simples e eficientes para o pré-tratamento de amostras com alto teor de matéria orgânica, sendo geralmente utilizado forno do tipo mufla para realizar a combustão. A amostra é colocada em um cadinho, geralmente de porcelana ou de platina, e aquecida sob altas temperaturas. A queima dos compostos orgânicos da amostra ocorre com o oxigênio presente na atmosfera do forno, resultando na

formação de um resíduo inorgânico, como óxidos de metais, sulfatos e fosfatos não voláteis, que são compostos solúveis em ácido mineral diluído. Dentre as desvantagens deste método estão o longo tempo de execução, possíveis perdas por volatilização, riscos de retenção dos analitos na superfície do cadinho e contaminação por espécies presentes no ambiente.³⁶

Há apenas um relato sobre a decomposição de biodiesel por via seca. Oliveira *et al.*³⁸ desenvolveram uma metodologia de decomposição de biodiesel em forno mufla, para a subsequente determinação de Na por espectrometria de emissão atômica com chama (F AES). As amostras de biodiesel foram completamente decompostas aplicando duas etapas de aquecimento. Primeiramente, foi mantida a temperatura de 250 °C por 1 hora e após a temperatura foi elevada para 600 °C por 4 horas para garantir a total eliminação da matéria orgânica. Após, o resíduo inorgânico foi dissolvido em HNO₃ 1% (v/v). O método desenvolvido mostrou-se adequado e recuperações superiores a 93% foram obtidas por meio de ensaio de recuperação do analito. O limite de detecção (LD) obtido para o método foi de 1,3 mg kg⁻¹, no entanto em algumas amostras a concentração de Na foi inferior ao LD. Se os autores tivessem optado pela decomposição de massa superior a 0,5 g, talvez poderiam ter determinado a concentração de Na dessas amostras, uma vez que o LD diminuiria, pois o sistema utilizado viabiliza o emprego de massas superiores, por exemplo, 2 g. Além disso, os autores não avaliaram a determinação de outros contaminantes inorgânicos controlados pelas normativas oficiais, como Ca, K e Mg.

2.3.2 Decomposição por via úmida com aquecimento convencional

Para a decomposição de amostras com alto teor de matéria orgânica por via úmida, geralmente, é utilizado um ácido mineral oxidante concentrado, mistura de ácidos oxidantes ou uma mistura de um ácido oxidante com um reagente auxiliar, como o peróxido de hidrogênio. A pureza dos reagentes é um parâmetro relevante na decomposição por via úmida, uma vez que pode ser fonte de contaminação e por isso uma etapa prévia de purificação, geralmente, é empregada. A decomposição por via úmida tem grande aplicabilidade quando se visa a quantificação de elementos traço, devido aos analitos serem convertidos em espécies solúveis, que permanecem na forma solvatada em meio ácido. Entre as principais vantagens da decomposição por via úmida frente à decomposição por via seca está a aplicação de temperaturas menores de decomposição, reduzindo possíveis riscos de perdas por volatilização. Esse método de decomposição é compatível com sistemas abertos ou fechados,

assistida por diferentes formas de energia, térmica, mecânica (ultrassom) e radiante (infravermelho, micro-ondas e ultravioleta).^{34, 36}

A decomposição por via úmida em sistema aberto com aquecimento convencional é um dos métodos de decomposição mais antigos, sendo um dos mais utilizados em análise de rotina, por possibilitar a análise de massas maiores de amostra e com baixo custo operacional. Entretanto, no sistema aberto a temperatura empregada na decomposição é dependente da temperatura de ebulição do solvente e o método é mais suscetível à contaminação e perda de analitos por volatilização, quando comparado à decomposição por via úmida em sistema fechado.^{34, 36, 39}

Korn *et al.*²⁹ realizaram a decomposição de 1 g de biodiesel em sistema aberto com aquecimento convencional em três etapas. Inicialmente, foram adicionados 5 mL de HNO_3 14 mol L^{-1} , 2 mL de H_2SO_4 18 mol L^{-1} e 1 mL de H_2O_2 30% (m/m) seguido do aquecimento a 90 °C por 2 horas. Na segunda etapa, foram adicionados mais 3 mL de HNO_3 e 1 mL de H_2O_2 e a temperatura foi ajustada para 220 °C. Após 40 minutos de aquecimento a 220 °C, foram adicionados mais 2 mL de HNO_3 e 4 mL de H_2O_2 , totalizando 3 horas de aquecimento. A eficiência da decomposição foi avaliada pelo teor de carbono residual (RCC) e acidez residual (RA) nas soluções decompostas e comparada com a decomposição assistida por radiação micro-ondas (MW-AD) em sistema fechado. O método envolvendo sistema aberto levou a obtenção de solução com menor RCC que o método MW-AD, em razão da alta temperatura (220 °C) no sistema aberto, devido à adição de H_2SO_4 que tem elevada temperatura de ebulição, o que promoveu uma maior eficiência de decomposição. Todavia devido ao emprego desse reagente foi necessária à utilização de padrão interno (Y) para as determinações por ICP-OES, devido à alta viscosidade do H_2SO_4 que pode afetar a eficiência de transporte da solução ao plasma. Os resultados obtidos por ICP-OES na determinação de Ca, K, Mg, Na e P para ambos os métodos de preparo de amostras estudados não foram estatisticamente diferentes com nível de confiança de 95% (teste ANOVA). Por outro lado, melhores LDs foram obtidos quando o método MW-AD foi aplicado, devido ao menor volume de reagentes utilizados (7 mL de HNO_3 e 1 mL de H_2O_2), muito embora a massa de biodiesel tenha sido limitada em apenas 250 mg. Além disso, para o método utilizando sistema fechado o tempo de execução foi menor, sendo de aproximadamente 70 minutos. Ademais, os autores não discutiram a provável formação de sais insolúveis a partir da adição de H_2SO_4 na decomposição por via úmida em sistema aberto.

A decomposição por via úmida em sistema fechado com aquecimento convencional, da mesma forma que o sistema aberto, é conduzida em um bloco de aquecimento, com diferentes tipos de frascos. A temperatura empregada no sistema será dependente do material do frasco e do limite de pressão do sistema, sendo mais frequentemente utilizados frascos de politetrafluoretileno (PTFE), vidro e quartzo. O desenvolvimento desse método surgiu com o intuito de reduzir os riscos de contaminação e a perda de analitos por volatilização, inerentes na decomposição em sistema aberto. Além disso, a eficiência de decomposição é favorecida pelo aumento da temperatura do solvente à alta pressão.^{36, 39}

Com a finalidade de aumentar a eficiência de decomposição, principalmente, para amostras complexas como óleos minerais, polímeros e fibras de carbono, Knapp⁴⁰ desenvolveu um sistema que opera em temperatura de até 320 °C, gerando soluções praticamente livres de carbono residual. O sistema denominado de High Pressure Asher® (HPA), comercialmente disponível pela Anton Paar, é composto por um reator de cavidade semelhante à uma autoclave com capacidade de suportar pressão externa de N₂ da ordem de 130 bar.^{34, 36, 39}

Um procedimento de decomposição, para amostras de biodiesel provenientes de diversas matérias-primas, empregando o sistema HPA, foi proposto por Packer *et al.*⁴¹, para a subsequente determinação de Al, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Sr e Zn por ICP-OES. Os autores avaliaram duas metodologias, a primeira envolveu a decomposição da amostra com a adição de HNO₃ 14 mol L⁻¹ e H₂O₂ 30% (m/m) e a segunda uma etapa prévia de exposição da solução ao ultrassom por 30 minutos. O aquecimento do sistema foi realizado gradativamente até atingir 300 °C, sendo o tempo total de decomposição de aproximadamente 2 horas. Foi observado que sem a etapa prévia de sonicação não foi possível decompor totalmente a amostra e por isso o método de duas etapas foi escolhido. A decomposição de 1,5 g de biodiesel foi feita com 4 mL de HNO₃ e 2,5 mL de H₂O₂ seguida da etapa de sonicação e posterior adição de 2 mL de HNO₃ e 2 mL de H₂O₂ previamente ao ciclo de aquecimento. Apesar da completa decomposição da amostra, para evitar possíveis interferências de matriz a calibração do ICP-OES foi realizada seguindo o método de adição padrão.

2.3.3 Decomposição por via úmida em sistema fechado assistida por radiação micro-ondas

No desenvolvimento de métodos de preparo de amostras deve-se considerar diversos fatores como: o tempo total do procedimento, volume de reagentes, eficiência de

decomposição, número de amostras que podem ser decompostas simultaneamente e segurança, entre outros fatores. Nesse sentido, a decomposição assistida por radiação micro-ondas é uma das tendências para a etapa de preparo de amostras. Sistemas com frascos fechados, cuja decomposição é assistida por radiação micro-ondas possibilitam o emprego de altas temperaturas e pressões, bem como, o monitoramento dos parâmetros reacionais em tempo real, além do aumento da eficiência de oxidação de compostos orgânicos, menor tempo de aquecimento e, além disso, a perda de analitos por volatilização e riscos de contaminação são reduzidos. A decomposição em sistema fechado assistido por radiação micro-ondas já foi aplicada para diferentes tipos de matrizes tais como alimentos, polímeros, amostras biológicas e combustíveis, inclusive para amostras de biodiesel.^{14, 39}

Nascimento *et al.*⁴² avaliaram a decomposição assistida por radiação micro-ondas para diversas amostras de combustíveis, entre essas o biodiesel. O método proposto utilizou 100 mg de biodiesel, 4 mL de HNO_3 14 mol L^{-1} , 2 mL de H_2O_2 30% (m/m) e 2 mL de H_2O para posterior determinação de Ag, Al, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, V e Zn por ICP-OES. O programa de aquecimento consistiu de três etapas: 1) 5 minutos até alcançar a temperatura de 80 °C e permanência nessa temperatura por 2 minutos, 2) 5 minutos até alcançar a temperatura de 140 °C e permanência nessa temperatura por 2 minutos, e 3) 10 minutos até alcançar a temperatura de 190 °C e permanência nessa temperatura por 35 minutos. O tempo total de decomposição, incluindo a etapa de resfriamento dos frascos, foi de 1 hora e 19 minutos. O teor de carbono residual foi de 3% (os autores expressaram o teor de carbono residual considerando a amostra constituída por 100% de carbono), evidenciando a alta eficiência de decomposição do método proposto. Os autores relataram que os teores de carbono e acidez residual (1,9 mol L^{-1}) obtidos foram adequados para as determinações por ICP-OES, sem que houvesse necessidade de uma etapa adicional de diluição. Apesar da alta eficiência de decomposição, dos 18 elementos determinados apenas 8 (Al, Ba, Cr, Fe, Na, P, S e Zn) ficaram acima dos limites de detecção do método (LDs de 0,09 a 15,8 $\mu\text{g g}^{-1}$). Isto, possivelmente, esteve relacionado à limitada massa de amostra analisada (100 mg).

O método MW-AD para decomposição de biodiesel também foi avaliado mediante um novo sistema, com uma única câmara de reação, chamado de UltraWAVETM. Esse sistema permite alcançar temperaturas de até 300 °C e pressões de até 199 bar. Nóbrega *et al.*⁴³ avaliaram esse sistema para decomposição de 500 mg, de biodiesel com a adição de 5 mL de HNO_3 14 mol L^{-1} , e o seguinte programa de aquecimento: 1) 20 minutos até 1500 W e 2) 10 minutos à 1500 W, com máximo de temperatura de 250 °C. Com o emprego desse sistema de

alta pressão, o RCC foi de 0,93% para uma massa de amostra relativamente alta de biodiesel (500 mg), ficando evidente a eficiência desse sistema para a decomposição de matrizes complexas. No entanto, a concentração ácida nas soluções finais foi de 3,3 mol L⁻¹, sendo considerada alta para introdução direta da solução em sistemas que utilizam nebulizadores pneumáticos, necessitando, portanto, de uma etapa de diluição adicional.

Maciel *et al.*⁴⁴ também avaliaram o emprego da radiação micro-ondas em frasco fechado para decomposição de amostras de sementes de pinhão manso (*Jatropha curcas*) e de biodiesel sintetizado em laboratório a partir do óleo extraído da semente de pinhão manso. Os autores propuseram a decomposição de 350 mg de biodiesel, com a adição de 8 mL de HNO₃ 50% (v/v) e 2 mL de H₂O₂ 30% (m/m), aplicando a potência de 250 W por 52 minutos e temperatura máxima de 170 °C. Posteriormente, a determinação de B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, S e Zn foi efetuada por ICP-MS, cujos sinais foram normalizados com os do ⁶Li, ⁴⁵Sc, ⁸⁹Y, ¹¹⁵In, ¹⁵⁹Tb e ²⁰⁹Bi, como padrões internos. Foi observado um aumento nas concentrações de Ba, Cr, Fe, Na e P no biodiesel em relação às concentrações determinadas nas sementes utilizadas para extração do óleo, indicando possível contaminação durante o processo de produção do biodiesel. Dentre os elementos avaliados apenas B não foi possível quantificar nas amostras. Além disso, os autores não comentaram a eficiência do método de decomposição e a acidez residual obtida para as amostras estudadas.

De maneira geral, os trabalhos citados acima para decomposição de biodiesel assistida por radiação micro-ondas fazem uso de ácido concentrado e de reagente auxiliar para alcançar alta eficiência de decomposição. Porém, na grande maioria, limitam-se à decomposição de até 500 mg de amostra (massas inferiores a essas são normalmente utilizadas) o que dificulta, na maioria das vezes, a quantificação de elementos traço. Além disso, o emprego de ácido concentrado faz com que seja necessário diluir mais a solução da amostra para evitar alterações significativas das propriedades físicas das soluções decompostas, podendo influenciar na formação do aerossol e resultar em baixa eficiência de transporte do analito ao plasma.¹⁵ Em vista disso, o desenvolvimento de métodos que alcancem alta eficiência de decomposição, mesmo para massas relativamente altas (> 500 mg), e que preferencialmente utilizem menor quantidade de reagentes ou ácidos diluídos faz-se necessário. A seguir serão discutidos dois métodos de preparo de amostras empregando a decomposição assistida por radiação micro-ondas, a MW-AD, utilizando ácido nítrico diluído, e a decomposição assistida por radiação micro-ondas e ultravioleta (MW-UV), que são propostos neste trabalho.

2.3.4 Decomposição assistida por radiação micro-ondas empregando ácido nítrico diluído

Considerando todas as vantagens de se trabalhar com ácido nítrico diluído, alguns parâmetros devem ser discutidos para que se compreenda melhor a eficiência do mesmo. Em grande parte das decomposições, de diferentes tipos de amostras, utiliza-se HNO_3 devido à sua propriedade oxidante, que é favorecida em altas temperaturas, dispensando a adição de reagentes auxiliares, como H_2SO_4 e HClO_4 .⁴⁵ Desta forma, o desempenho de reações em altas pressões e temperaturas pode permitir uma redução na concentração do ácido empregado sem comprometer a eficiência de decomposição da amostra. Com o intuito de avaliar com mais detalhes o que poderia influenciar nessa alta eficiência, foi relatado na literatura a regeneração do HNO_3 nos frascos de reação na presença de oxigênio e, por isso, soluções diluídas de HNO_3 podem ser utilizadas, sem afetar a eficiência de decomposição.⁴⁶⁻⁴⁸ Bizzi *et al.*⁴⁹⁻⁵¹ avaliaram com mais detalhes este mecanismo de regeneração do HNO_3 em sistema fechado. Para que a regeneração ocorra dois fatores precisam ser atendidos: a presença de O_2 na fase de vapor e o gradiente de temperatura entre a fase líquida e a fase de vapor ao longo do frasco de decomposição, principalmente, no início do programa de aquecimento. O gradiente de temperatura faz com que haja uma redução no aumento da pressão no início do programa de aquecimento e isso, conseqüentemente, evita um rápido aumento da temperatura da fase líquida. Dessa forma, a absorção dos vapores formados será mais efetiva na fase líquida.⁴⁹
⁵²As reações que ocorrem no frasco de decomposição são representadas na Figura 2.

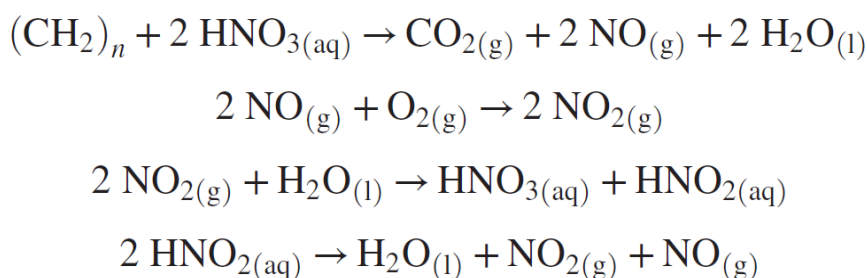
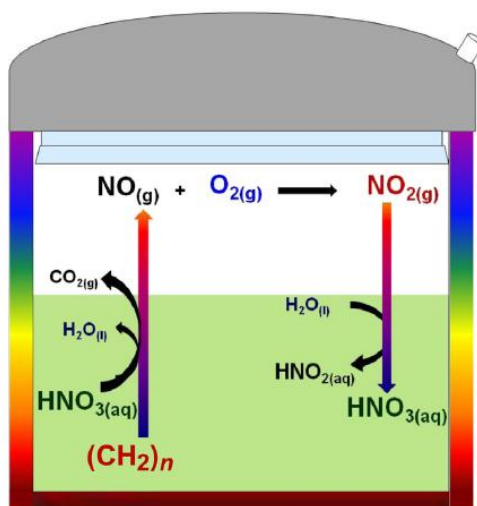


Figura 2. Representação das reações envolvidas na regeneração do HNO_3 .⁵²

É possível verificar que o ciclo de regeneração, conforme as reações acima, é eficaz na presença de compostos orgânicos que serão oxidados, gerando preferencialmente NO. Sendo assim, na presença de O_2 o NO será oxidado, levando à formação de NO_2 . Na fase seguinte, o NO_2 formado é absorvido pela fase líquida. O gradiente de temperatura beneficia essa absorção e assim a combinação desse gradiente com a presença de O_2 favorece a eficiência do ciclo de reações de regeneração do HNO_3 .⁵²

Com base no mecanismo proposto de regeneração do HNO_3 , é sugerido que um aumento da concentração de O_2 no frasco de decomposição favorece as reações de regeneração. Sendo assim, a possibilidade de adicionar elevadas quantidades de O_2 , além daquele já presente na atmosfera do frasco, poderia aumentar a eficiência de decomposição da amostra, mesmo com o uso de soluções diluídas de HNO_3 . Além da adição/pressurização de O_2 ao frasco de decomposição, o H_2O_2 também pode ser considerado como fonte de O_2 , uma vez que seus produtos de decomposição são H_2O e O_2 .^{53, 54}

Bizzi *et al.*⁵⁴ avaliaram a decomposição de amostras botânicas para posterior determinação de Al, Ca, K, Fe, Mg e Na por ICP-OES. Os autores avaliaram a eficiência de decomposição de 500 mg de amostra, através da acidez residual e do teor de carbono residual, para diversas concentrações de HNO_3 (2, 3, 7 e 14 mol L^{-1}) sob atmosfera de O_2 (5, 10, 15 e 20 bar) ou considerando apenas o O_2 presente na atmosfera do frasco. Não houve diferença significativa do RCC para as decomposições realizadas com HNO_3 3 mol L^{-1} e pressurização do frasco de 5 a 20 bar. No entanto, quando a decomposição foi realizada sem adição de O_2 o RCC foi três vezes maior e a acidez residual seis vezes menor, evidenciando a regeneração do HNO_3 sob atmosfera de O_2 .

Em outro trabalho, Bizzi *et al.*⁵³ estudaram um procedimento de decomposição de amostras de leite em pó e fígado bovino, utilizando o H_2O_2 30% (m/m) como fonte de O_2 para promover a regeneração do HNO_3 . Inicialmente, foi avaliada a decomposição de 500 mg de amostra, com HNO_3 2 mol L^{-1} e adição de 5 bar de O_2 para amostras de leite em pó e 7,5 bar para amostras de fígado bovino. O efeito da adição de H_2O_2 (1, 2 e 3 mL) em atmosfera de oxigênio também foi avaliado. Quando as decomposições foram executadas com e sem a pressurização do frasco, mas com a adição de 2 mL de H_2O_2 , o RCC foi semelhante em ambos os casos. No entanto, a RA foi maior quando o frasco foi pressurizado, devido ao aumento de O_2 no meio reacional, favorecendo a reação de regeneração do HNO_3 . Os autores avaliaram ainda a redução da concentração do ácido e aumento do volume de H_2O_2 , alcançando uma eficiência de decomposição próxima à obtida anteriormente, porém com a adição de HNO_3 1 mol L^{-1} e 3 mL de H_2O_2 para as amostras de leite em pó e HNO_3 $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ e 2,5 mL de H_2O_2 para amostras de fígado bovino.

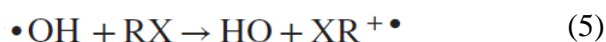
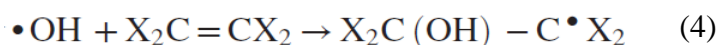
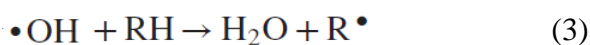
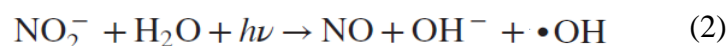
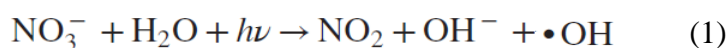
Apesar das grandes vantagens discutidas sobre o uso de HNO_3 diluído, devido a sua regeneração, não há nenhum trabalho publicado que avaliou esse efeito sobre a decomposição de biodiesel.

2.3.5 Decomposição assistida por radiação micro-ondas e ultravioleta

A faixa do espectro eletromagnético que corresponde à radiação ultravioleta (UV) compreende de 40 a 400 nm. A lâmpada de mercúrio é a fonte de radiação UV artificial mais utilizada, porém lâmpadas de deutério e de xenônio também são comercialmente disponíveis.⁵⁵ Os sistemas comerciais empregados na decomposição de amostras pela irradiação de UV são constituídos de uma lâmpada de vapor de Hg de alta potência (500-1000 W) colocada em posição axial em relação aos frascos com as amostras.³⁶ As reações de foto-

oxidação que ocorrem durante o processo de decomposição de substâncias orgânicas, geralmente, são induzidas via mecanismo radicalar. Desse modo, por meio da geração de radicais $\cdot\text{OH}$, que possuem escasso tempo de vida e alto poder oxidante, acontece a oxidação e a degradação de espécies orgânicas.⁵⁶ No entanto, quando se têm uma amostra com alto teor de matéria orgânica é necessária a adição de reagentes auxiliares que possuam alto poder oxidante, atuando na oxidação da matéria orgânica como, por exemplo: H_2O_2 , O_3 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e HNO_3 . Dentre esses, o H_2O_2 é o reagente mais empregado por formar espécies altamente reativas que promovem uma eficiente oxidação dos compostos orgânicos.⁵⁷

Como já citado anteriormente, o HNO_3 é o ácido mais empregado na decomposição por via úmida, devido a sua propriedade oxidante. Adicionalmente, possui capacidade de produzir radicais $\cdot\text{OH}$ na presença de radiação UV, sendo indispensável na decomposição de amostras orgânicas.⁵⁸ São mostradas abaixo as reações que ocorrem com HNO_3 na presença de UV e, a degradação de compostos orgânicos pelo radical formado.⁵⁸



Conforme pode ser observado pelas reações 1 e 2, os íons nitrato e nitrito formados pela degradação do HNO_3 interagem com a radiação UV produzindo radicais $\cdot\text{OH}$. Os radicais hidroxila, por sua vez, irão reagir com os compostos orgânicos e poderão captar hidrogênio (3), adicionar-se aos mesmos (4) e/ou transferir elétrons ao composto (5). Os radicais formados na reação podem reagir com o O_2 dissolvido presente no meio e formar radicais orgânicos peroxil (6) que podem ser responsáveis pelo início de reações de oxidação da matéria orgânica, gerando CO_2 , H_2O e sais inorgânicos.⁵⁸

Em busca de novos métodos de preparo de amostras que pudessem produzir soluções com baixo teor de carbono residual, porém com a utilização de soluções diluídas, a fim de reduzir possíveis interferências nas determinações de elementos traço por ICP-OES e ICP-MS, Florian e Knapp⁵⁹ desenvolveram um método que faz uso da combinação da radiação

micro-ondas com a radiação UV, denominada de decomposição assistida por radiação micro-ondas e ultravioleta (MW-UV). Durante o desenvolvimento do método, os autores avaliaram o uso de lâmpadas de Hg, Cd, Zn, Kr e Xe para emissão de radiação UV, ativadas por radiação micro-ondas e inseridas diretamente no frasco de decomposição para a oxidação de $C_8H_5KO_4$ em solução. Para as lâmpadas de Cd, as temperaturas de reação variaram de 250 a 280 °C e o carbono orgânico dissolvido nas soluções finais foi menor em comparação às demais lâmpadas avaliadas. Além disso, os autores avaliaram a constituição da lâmpada, que aumentasse a absorção da radiação, focando o campo de micro-ondas. Para isso, foi adicionada à lâmpada uma antena feita com uma folha de molibdênio recoberta com quartzo para evitar o contato entre o metal e a solução, conectada a um fio de tungstênio. O fio de W foi adicionado para estabelecer uma conexão entre a folha de Mo e o bulbo de quartzo, promovendo uma descarga elétrica no interior da lâmpada.^{58, 59}

O sistema MW-UV, cujo esquema é mostrado na Figura 3, é atualmente comercializado pela Anton Paar GmbH. A lâmpada de quartzo de descarga sem eletrodo preenchida com vapor de Cd, que emite na região do UV (228 nm), é inserida no frasco de decomposição juntamente com o sistema solução/amostra. Acessórios de PTFE são utilizados para manter a lâmpada na posição vertical e devido a isso, a temperatura máxima que o sistema poderá atingir é 250°C, para preservação desses acessórios.⁵⁸

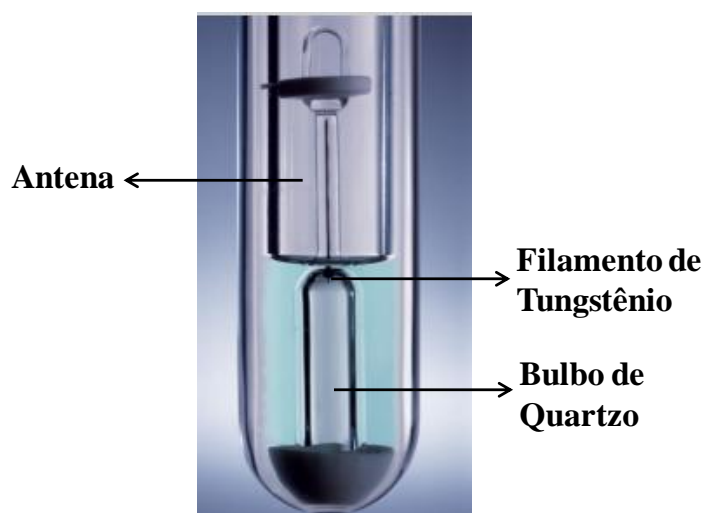


Figura 3. Figura do sistema de MW-UV comercializado pela Anton Paar GmbH. Adaptado de Anton Paar.⁶⁰

A decomposição assistida por radiação micro-ondas e ultravioleta já foi aplicada com sucesso para decomposição de amostras de leite em pó,⁵⁹ água da chuva,⁶¹ algas marinhas^{62, 63}

e chocolate.⁶⁴ Em relação às amostras de combustíveis e derivados, dois trabalhos já foram publicados utilizando o sistema de MW-UV.^{65, 66}

Pereira *et al.*⁶⁵ avaliaram a decomposição de amostras de petróleo pesado e extra pesado, utilizando a MW-UV para subsequente determinação de elementos terras raras por ICP-MS. Inicialmente, foram avaliados os efeitos para soluções de HNO₃ 1, 3, 5, 7, 10 e 14,4 mol L⁻¹. Teores de carbono residual inferiores a 14 mg de C/100 mg de amostra foram obtidos para decomposição de 350 mg da mesma, quando soluções de HNO₃ com concentração acima de 5 mol L⁻¹ foram adicionadas, evidenciando a alta eficiência de decomposição com o emprego de solução diluída mesmo para uma amostra complexa, como o petróleo. Num estudo subsequente, os autores avaliaram a adição de H₂O₂ 30% (m/m), em diferentes concentrações, 1, 2, 3 e 4 mol L⁻¹, juntamente HNO₃ de 3 a 5 mol L⁻¹. Com o emprego de uma solução de HNO₃ 4 mol L⁻¹ e H₂O₂ 4 mol L⁻¹ (mantendo fixo o volume de 10 mL no frasco de decomposição) foi possível decompor 500 mg de petróleo, com carbono residual inferior a 10 mg de C/100 mg de amostra. As soluções finais tinham concentração ácida inferior a 3 mol L⁻¹, não sendo necessária a diluição da solução da amostra antes da sua introdução no ICP-MS, o que é de grande relevância para determinação de elementos traço, como os terras raras. Além disso, possíveis interferências causadas pela formação de óxidos desses elementos podem ser minimizadas com o emprego de soluções ácidas diluídas. Ademais, quando a decomposição foi realizada com a mesma mistura ácida, porém sem a adição da lâmpada UV, não foi observada uma completa decomposição da amostra, demonstrando a eficiência do método desenvolvido.

O método de decomposição por MW-UV foi também aplicado para coque de petróleo por Oliveira *et al.*⁶⁶ na determinação de Ni, S e V por ICP-OES. Tendo em vista a alta concentração de carbono presente nessas amostras (aproximadamente 80%), foi avaliado primeiramente a decomposição de 100 mg de amostra com HNO₃ 1, 4, 7, 10 e 14,4 mol L⁻¹. Os autores usaram como método de referência a combustão iniciada por micro-ondas (MIC). Quando as amostras foram decompostas com HNO₃ 1 mol L⁻¹, resíduos sólidos foram observados e as concentrações dos analitos estavam com menos de 84% de concordância com o método de referência. Já para os procedimentos envolvendo concentrações mais altas de HNO₃, RCCs inferiores a 27% foram obtidos e os resultados tinham concordância acima de 98% com a MIC. Com o intuito de aumentar a massa de amostra, sem reduzir a eficiência de decomposição, os autores avaliaram a adição de 1 e 3 mL de H₂O₂ 30% (m/m), bem como a redução da concentração de HNO₃. Foram obtidos teores de carbono residual inferiores a 17% e concordância de 91% com os resultados obtidos pelo método de referência, quando HNO₃ 4

mol L⁻¹ e 3 mL de H₂O₂ foram utilizados na decomposição de 250 mg de amostra. No entanto, quando a mesma mistura foi utilizada para decomposição de 500 mg de amostra, o teor de carbono residual foi superior a 30%. A fim de alcançar uma melhor eficiência de decomposição, mesmo para massas relativamente altas, uma mudança no programa de aquecimento do micro-ondas foi efetuada. O programa inicial consistiu de 10 minutos a 400 W (rampa de 10 minutos) e 10 minutos a 900 W (rampa de 10 minutos). Aumentando o tempo de irradiação de 40 para 60 minutos, foram obtidos teores de carbono residual de 23% para decomposição de 500 mg de amostra e a concentração dos analitos foi concordante em 96% com os resultados obtidos segundo o método de referência. A alta eficiência de decomposição obtida pela combinação das radiações micro-ondas e ultravioleta para altas massas de amostras, com matriz complexa e com o uso de soluções ácidas diluídas torna o método MW-UV uma atrativa alternativa aos métodos convencionais de preparo de amostras.

2.4 ESPECTROMETRIA DE MASSA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO (ICP-MS)

As técnicas de espectrometria de massa (MS) possuem três partes essenciais na sua instrumentação: a) a fonte de íons, onde os íons são produzidos; b) o espectrômetro de massa, onde os íons são separados de acordo com a sua razão massa/carga (m/z) e c) o sistema de detecção, onde o feixe de íons é convertido em sinal elétrico mensurável.⁶⁷

A fonte de íons mais utilizada na MS é o plasma indutivamente acoplado (ICP) e foi descrito pela primeira vez por Greenfield *et al.* em 1964, sendo inicialmente utilizado na técnica de ICP-OES.⁶⁸ Em 1980, Houk *et al.* acoplaram um ICP com um espectrômetro de massa e identificaram as espécies de íons formadas no plasma, medindo suas concentrações de forma quantitativa. O resultado obtido foi um espectro muito mais simples do que o obtido por ICP-OES, com menor possibilidade de interferências.⁶⁹

Um plasma é definido como um gás parcialmente ionizado, a altas temperaturas, contendo íons, elétrons e espécies neutras. Devido à presença de espécies carregadas ocorre a transferência de energia do plasma via indução.⁶⁷ Em um equipamento de ICP-MS, o plasma de argônio é formado em uma tocha de quartzo que é constituída por três tubos concêntricos. Para a geração do plasma, é aplicada uma descarga elétrica, em um primeiro momento, responsável por descarregar elétrons e desencadear a ionização do gás inerte. Um campo magnético é induzido pela bobina de radiofrequência, o que faz com que os elétrons presentes

no plasma oscilem em uma alta frequência. Os elétrons acelerados colidem com átomos de Ar, promovendo a excitação e a ionização dos mesmos. A temperatura que o ICP de Ar atinge pode variar de 5000 a 10.000 K, sendo mantida por aquecimento indutivo e a potência elétrica aplicada varia entre 1000 e 1500 W. Esse gás parcialmente ionizado possui capacidade de ionizar quase que todos os elementos químicos da tabela periódica.^{68, 70}

Uma grande variedade de sistemas de introdução da amostra podem ser empregados em ICP-MS, uma vez que a fonte de íons opera à pressão ambiente. Diferentes sistemas têm sido investigados com o intuito de melhorar a sensibilidade, reduzir interferências espectrais, diminuir o volume de amostra, além do acoplamento a sistemas específicos para análise de especiação química (técnicas de separação cromatográficas) e análise direta de sólidos (ablação por laser).⁷⁰ O sistema de introdução da amostra no ICP mais comumente utilizado consiste em um nebulizador pneumático onde a amostra (líquida) ou uma parte representativa da amostra deve ser convertida, com precisão e reprodutibilidade, em uma forma que possa ser transportada por um gás.^{67, 69} Com a utilização de um nebulizador, a solução da amostra na forma líquida é nebulizada havendo a formação de um aerossol (gotículas < 10 μm). O aerossol formado pelo nebulizador é introduzido dentro de uma câmara de nebulização, onde as gotículas maiores irão colidir com as paredes da câmara e irão condensar; apenas as gotículas com diâmetros menores irão atingir o plasma e sofrer todos os processos de dessolvatação, vaporização e ionização.^{68, 69} Diferentes nebulizadores pneumáticos foram desenvolvidos para introdução da amostra no ICP com o objetivo de gerar um aerossol adequado a partir de uma solução líquida, sendo três tipos mais utilizados: nebulizador concêntrico tradicional ou Meinhard[®] que opera a uma vazão de aproximadamente 1 mL min^{-1} , micronebulizador concêntrico que opera em vazões variando de 10 a 100 $\mu\text{L min}^{-1}$ e nebulizador Burgener que opera em vazões que variam de 10 $\mu\text{L min}^{-1}$ a 1 mL min^{-1} . As câmaras de nebulização mais utilizadas são de duplo passo do tipo *Scott* e ciclônica. A câmara de nebulização visa à remoção de gotículas maiores por impacto e por sedimentação gravitacional, gerando um aerossol composto por gotículas menores, o que é necessário para garantir um plasma estável, com dessolvatação, atomização e ionização eficientes. Sistemas com câmaras de nebulização resfriadas ou com sistemas de dessolvatação por membranas também foram desenvolvidos a fim de reduzir a carga do solvente no plasma, evitando possíveis interferências provenientes do solvente como, por exemplo, água e ácido (íons interferentes formados com H-, O-, N- e Cl-), melhorando significativamente a intensidade do sinal.⁷⁰

Após a geração dos íons no ICP, aqueles carregados positivamente são extraídos do plasma através de uma interface constituída, geralmente, de dois cones, o cone amostrador e o *skimmer*. Os cones são colocados coaxialmente a uma distância pequena um do outro, permitindo uma redução crescente da pressão atmosférica. A forma, o material e o diâmetro do orifício podem afetar a eficiência de transmissão e até mesmo a formação de espécies interferentes. Após a passagem pelo *skimmer*, os íons positivos são acelerados e atraídos seletivamente pela lente iônica, carregada negativamente, que está localizada após o *skimmer*, para finalmente chegarem ao espectrômetro de massa.^{67, 68, 70, 71}

O sistema de separação iônica é a parte essencial de um espectrômetro de massa que tem com função separar os íons de acordo com suas diferentes razões massa/carga. Na técnica de ICP-MS, existem três tipos de espectrômetros de massa que são frequentemente utilizados: a) espectrômetro do tipo quadrupolo, que transmite e separa os íons segundo a razão massa/carga dos mesmos utilizando uma fenda estreita; b) espectrômetro com tempo de voo, que separa os íons no tempo de acordo com a razão massa/carga e c) espectrômetro de duplo foco com setor eletromagnético, que separa espacialmente os íons em relação à razão massa/carga. Um dos fatores mais importantes em um analisador de massa é a resolução. A resolução define a capacidade de um analisador de massa de separar o sinal de um analito de um sinal de um interferente espectral.^{67, 71}

O poder de resolução de massa é definido pela IUPAC como a medida da capacidade do espectrômetro de massa de fornecer um valor específico de resolução de massa. A resolução de massa (R) em um espectro de massa é definida como o valor da razão massa/carga (m/z) observado, dividido pela menor diferença $\Delta(m/z)$ para dois íons que podem ser separados, conforme a Equação 1.⁷⁰

$$R = (m/z) / \Delta(m/z) \quad (1)$$

Onde m é a massa do íon medido, z é o número absoluto de carga e Δm é a diferença de massa entre dois íons.⁷⁰

Um analisador de massa quadrupolo permite uma resolução de aproximadamente uma unidade de massa de largura, o que corresponde em média a $R \approx 300$. Essa resolução é capaz de resolver a maioria dos isótopos analisados por ICP.^{68, 69} No entanto, interferências espectrais devido a formação de íons poliatômicos a partir de elementos presentes no plasma,

no solvente ou na matriz da amostra muitas vezes não são resolvidas em uma $R=300$, sendo necessária a utilização de um equipamento com uma resolução de massa maior.^{67, 70} Na Tabela II são mostradas algumas espécies interferentes que são observadas em ICP-MS.

Tabela II. Interferências espectrais observadas na técnica de ICP-MS. Adaptado de Vanhaecke.⁶⁷

Tipo de interferência	Espécie interferente / isótopo afetado
Interferência isobárica	$^{40}\text{Ar}^+ / ^{40}\text{Ca}^+$ $^{58}\text{Ni}^+ / ^{58}\text{Fe}^+$ $^{87}\text{Rb}^+ / ^{87}\text{Sr}^+$ $^{204}\text{Hg}^+ / ^{204}\text{Pb}^+$
Espécies poliatômicas formadas com Ar	$^{40}\text{ArC}^+ / ^{52}\text{Cr}^+$ $^{40}\text{ArO}^+ / ^{56}\text{Fe}^+$ $^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}^+ / ^{63}\text{Cu}^+$ $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+ / ^{75}\text{As}^+$ $^{40}\text{Ar}_2^+ / ^{80}\text{Se}^+$
Espécies poliatômicas formadas com C	$^{12}\text{C}_2^+ / ^{24}\text{Mg}^+$ $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2^+ \text{ e } ^1\text{H}^{12}\text{C}^{14}\text{N}^+ / ^{27}\text{Al}^+$ $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2^+ \text{ e } ^{12}\text{C}^{36}\text{S}^+ / ^{44}\text{Ca}^+$ $^{12}\text{C}^{36}\text{Ar}^+ \text{ e } ^{12}\text{C}^{32}\text{S}^+ / ^{48}\text{Ti}^+$ $^{13}\text{C}^{38}\text{Ar}^+ / ^{51}\text{V}^+$ $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+ / ^{52}\text{Cr}^+$ $^{12}\text{C}_2^{36}\text{Ar}^+ / ^{60}\text{Ni}^+$ $^{12}\text{C}^{15}\text{N}^{36}\text{Ar}^+ / ^{63}\text{Cu}^+$ $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{36}\text{Ar}^+ \text{ e } ^{13}\text{C}_2^{40}\text{Ar}^+ / ^{66}\text{Zn}^+$
Óxidos e íons hidróxidos	$^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+ / ^{48}\text{Ti}^+$ $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+ / ^{51}\text{V}^+$ $^{137}\text{Ba}^{16}\text{O}^+ / ^{153}\text{Eu}^+$
Íons com carga dupla	$^{48}\text{Ca}^{2+} / ^{24}\text{Mg}^+$ $^{206}\text{Pb}^{2+} / ^{103}\text{Rh}^+$

Muitas interferências causadas por íons poliatômicos, em um sistema quadrupolo, podem ser contornadas pela passagem do feixe de íons em uma célula de colisão/reação, que induz colisões ou reações de um gás ou uma mistura de gases com as espécies interferentes e com os analitos. Essas colisões/reações permitem a neutralização ou dissociação das espécies poliatômicas interferentes antes destas chegarem ao filtro de massa.^{68, 72} Outra alternativa para resolver as interferências espectrais em ICP-MS é o emprego de um espectrômetro de alta resolução, como o separador de massa do tipo duplo foco com setor eletromagnético.

Apesar de ser mais sofisticado e de custo mais elevado, o espectrômetro de massa do tipo duplo foco foi desenvolvido antes mesmo do espectrômetro do tipo quadrupolo, em 1940, para estudos de abundância isotópica. Com o emprego do espectrômetro de massa com setor eletromagnético com plasma indutivamente acoplado (SF-ICP-MS) é possível alcançar uma alta resolução de massa ($R=10000$) e, dessa forma, grande parte das interferências espectrais observadas em ICP-MS pode ser resolvida. O sistema de duplo foco faz uso da combinação de um setor eletromagnético com um analisador eletrostático para a separação de massas. Os íons provenientes da fonte são acelerados devido a uma diferença de potencial, para posteriormente serem submetidos a um campo magnético com linhas de campo perpendiculares ao plano em que os íons se movem. Os íons realizam uma trajetória circular, sendo o raio da trajetória dependente da massa do íon. Após a passagem pela fenda de entrada, a trajetória do feixe de íons transmitido terá diferentes ângulos e o setor eletromagnético será responsável por focar os feixes. Dessa forma, a separação de massa será feita se uma fenda estiver posicionada atrás do setor eletromagnético apenas no ponto de focagem, resultando num raio bem definido e na seleção de uma massa específica. Após, o feixe de íons é então focalizado pelo setor eletromagnético em direção ao setor eletrostático, onde os íons com diferentes razões m/z serão transmitidos de acordo com a energia cinética dos mesmos.^{67, 70, 73}

A combinação do setor eletromagnético com o setor eletrostático em um espectrômetro de duplo foco pode ser encontrada em uma variedade de geometrias.^{67, 69, 70} O equipamento utilizado nesse trabalho possui uma geometria do tipo Nier-Johnson reversa, onde o setor magnético antecede o setor eletrostático, como mostrado na Figura 4.

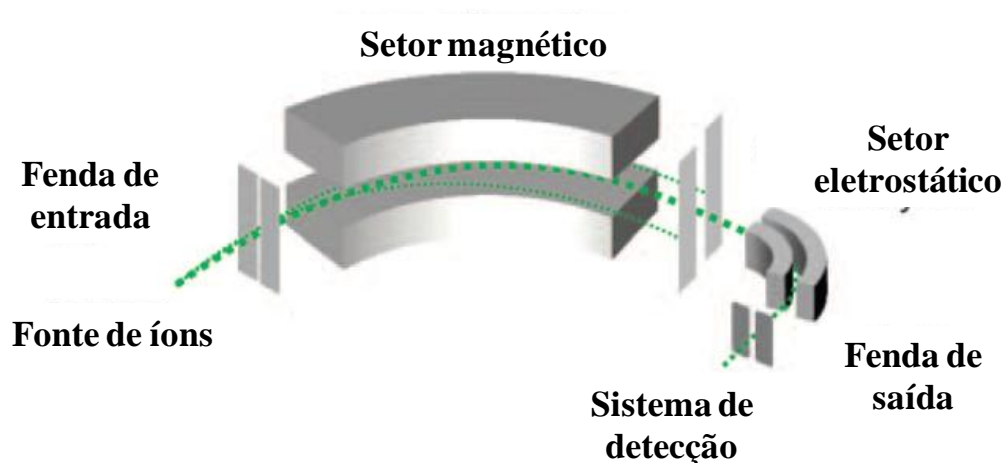


Figura 4. Esquema de um separador de massa do tipo duplo foco com geometria Nier-Johnson reversa. Adaptado de Prohaska *et al.*⁷⁰

Na literatura, um trabalho cita a utilização do SF-ICP-MS para análise de biodiesel. Nesse trabalho, foi realizada a decomposição assistida por radiação micro-ondas, sendo decompostas 250 mg de material de referência certificado de biodiesel e de diesel, com 2,5 mL de HNO_3 14 mol L^{-1} , 2,5 mL de H_2O e 3 mL de H_2O_2 30% (m/m), para posterior determinação de S, baseada na diluição isotópica. Foi possível resolver interferências causadas por íons poliatômicos, pela separação dos sinais dos isótopos ^{32}S e ^{34}S das possíveis espécies interferentes $^{16}\text{O}_2^+$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+$ e $^{32}\text{S}^1\text{H}_2^+$, sendo o espectrômetro operado no modo de média resolução ($R \approx 4000$) do equipamento.⁷⁴

Tendo em vista as vantagens da utilização de um equipamento de alta resolução como o SF-ICP-MS, a avaliação da formação de espécies poliatômicas interferentes na determinação de ^{51}V , ^{52}Cr , ^{60}Ni e ^{66}Zn em biodiesel foi avaliada neste trabalho, não havendo relato anterior na literatura sobre esse estudo.

3 OBJETIVO

Os objetivos desse trabalho foram o desenvolvimento de metodologias analíticas para determinação de Ba, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sr, V e Zn em biodiesel por SF-ICP-MS.

Os objetivos específicos do trabalho foram:

- 1) Estudo do método de decomposição assistido por radiação micro-ondas (MW-AD) empregando ácido diluído para biodiesel;
- 2) Estudo do método de decomposição assistido por radiação micro-ondas e ultravioleta (MW-UV) para biodiesel;
- 3) Avaliação de interferências de matriz na etapa de quantificação por SF-ICP-MS com a utilização de padrão interno, além de avaliar os efeitos da concentração de carbono na formação de espécies poliatômicas e a seleção da resolução adequada para determinação de elementos traço por SF-ICP-MS;

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 AMOSTRAS E MATERIAL DE REFERÊNCIA CERTIFICADO

As amostras de biodiesel foram doadas pela empresa Biofuga e foram produzidas a partir de diferentes fontes de matéria-prima. As amostras analisadas neste trabalho estão de acordo com as normas estabelecidas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. A identificação original das mesmas não será mencionada neste trabalho, como forma de garantir o sigilo com relação aos resultados obtidos. As amostras de biodiesel foram identificadas como B1, B2 e B3 conforme a Tabela III.

Tabela III. Amostras de biodiesel analisadas neste trabalho.

Biodiesel	Matéria-prima
B1	60% óleo de soja, 20% sebo bovino e 20% gordura suína
B2	40% óleo de soja, 20% sebo bovino e 40% gordura suína
B3	100% óleo de soja

Para avaliação da exatidão dos métodos desenvolvidos foi utilizado material de referência certificado HU-1 *used oil* da SCP Science. Em adição, foram executados ensaios de recuperação para todos os elementos avaliados, com a adição da solução padrão multielementar (Plasma Cal SCP 33MS) sobre às amostras, nas condições otimizadas para os métodos MW-AD e MW-UV.

4.2 MATERIAIS E REAGENTES

Para o preparo de todas as soluções e amostras foi utilizada água purificada (com resistividade de 18,2 MΩ cm a 25 °C), em sistema Milli-Q[®] (Millipore). Ácido nítrico 65% (m/m) (Merck) foi purificado por destilação abaixo do ponto de ebulição em sistema sub-boiling Distillacid BSB-939-IR (Berghof), para posterior utilização. Peróxido de hidrogênio

Emsure[®] 30% (m/m) (Merck) foi utilizado como reagente oxidante durante a avaliação dos métodos MW-AD e MW-UV.

Hidrogenoftalato de potássio (Synth) foi utilizado para preparar as soluções de calibração do analisador de carbono residual, na faixa de 0,5 a 20 mg L⁻¹ de C em água. Para a determinação da acidez residual, uma solução de hidróxido de potássio (Vetec) 0,1 mol L⁻¹ foi preparada, sendo previamente padronizada com padrão primário de C₈H₅O₄K.

Foi utilizada uma solução padrão multielementar Plasma Cal SCP 33MS (SCP Science), contendo 10 mg L⁻¹ de Ba, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sr, V e Zn, a partir da qual foram preparadas soluções de calibração em HNO₃ 5% (v/v), para o instrumento SF-ICP-MS. A faixa de concentração das soluções de calibração foi de 0,5 a 20 µg L⁻¹. Uma solução com 1000 mg L⁻¹ de In (Sigma-Aldrich) foi diluída à concentração final de 1 µg L⁻¹, sendo adicionada a todas as soluções de calibração e soluções das amostras, onde In foi empregado como padrão interno.

Para avaliação do padrão interno ¹¹⁵In nas determinações por SF-ICP-MS foi realizado ensaio de recuperação de analito com a adição de 5 µg L⁻¹ da solução multielementar Plasma Cal SCP 33MS na amostra B1 antes do procedimento de MW-AD para decomposição de 700 mg de amostra. Após, foi adicionado à solução decomposta 100 µL de uma solução 100 µg L⁻¹ de In, a fim de se obter uma concentração final de In de 1 µg L⁻¹, para avaliar as recuperações dos analitos por SF-ICP-MS

Para avaliação da formação de espécies poliatômicas interferentes no plasma foi preparada solução estoque de 10000 mg L⁻¹ de C, a partir do ácido cítrico (Delaware). Após, soluções padrão com 150 a 7500 mg L⁻¹ de C foram preparadas em HNO₃ 5% (v/v), contendo 5 µg L⁻¹ de Cr, Ni e V, 10 µg L⁻¹ de Zn e 1 µg L⁻¹ de In. Para isso, foram utilizadas soluções monoelementares com 1000 mg L⁻¹ (Fluka) desses elementos.

Todos os materiais utilizados neste trabalho foram previamente descontaminados, deixando-os em contato com soluções de HNO₃ 10% (v/v) pelo período mínimo de 48 horas e, após, foram enxaguados com água purificada.

4.3 INSTRUMENTAÇÃO

Um forno de micro-ondas MultiwavePRO (Anton Paar) foi utilizado para decompor as amostras no estudo dos métodos de preparo de amostras MW-AD e MW-UV, com potência

máxima de 1500 W e equipamento com software 2.42.7406.8. Na configuração utilizada o equipamento opera com um rotor 8NXQ80, com 8 frascos de quartzo, com volume interno de 80 mL a temperatura e pressão de 280 °C e 80 bar, respectivamente. Para o emprego da MW-UV foram utilizadas lâmpada de Cd de baixa pressão e suportes de PTFE (número de referência 16846), fornecidos pelo fabricante do forno de micro-ondas.

As pesagens foram efetuadas em balança analítica digital com precisão de 0,0001 g, modelo AUY220 (Shimadzu), com capacidade máxima para 220 g.

O carbono orgânico total nas amostras de biodiesel foi determinado mediante um analisador elementar LECO SC632 (LECO) e o carbono residual em solução foi determinado pelo analisador Multi N/C 2100S (AnalytikJena) com detector de infravermelho (*Focus Radiation* NDIR Detector[®]) e equipado com auto amostrador AS60. As determinações do carbono residual foram realizadas nas seguintes condições: temperatura do forno de 850 °C, 3 minutos de purga com O₂ para remoção do carbono inorgânico dissolvido, volume de injeção de 500 µL e tempo de integração máximo de 10 minutos.

A determinação da acidez residual nas soluções decompostas foi feita utilizando-se um titulador automático 905 Titrando (Methrom) equipado com uma bureta de 20 mL (Dosino 800), agitador automático (801 Stirrer) e eletrodo de pH combinado para titulação em meio aquoso (LL Unitrode, modelo 6.0258.600).

A determinação dos elementos traço foi efetuada em um espectrômetro de massa de duplo foco com plasma indutivamente acoplado modelo Element 2 (Thermo Scientific), disponibilizado pelo Laboratório de Geologia Isotópica (LGI) do Instituto de Geociências da UFRGS. Para introdução da amostra no ICP foi utilizado um micronebulizador concêntrico *conikal* (Glass Expansion) e uma câmara de nebulização ciclônica *cinnabar* (Glass Expansion). Argônio com pureza de 99,996% (White Martins – Praxair) foi utilizado como gás principal, como gás auxiliar e como gás de nebulização.

Os ajustes dos parâmetros instrumentais do instrumento SF-ICP-MS foram feitos seguindo recomendações do fabricante, utilizando-se a solução *Tune* preparada com soluções padrão monoelementares com 1000 mg L⁻¹ (Sigma-Aldrich) dos elementos de interesse para avaliar a intensidade do sinal de 1 µg L⁻¹ de Li, In e U para baixa (R = 300) e média (R = 4000) resolução. Para tanto, foram monitorados os sinais dos isótopos ⁷Li⁺, ¹¹⁵In⁺ e ²³⁸U⁺. No modo de média resolução foi monitorada a separação do sinal do isótopo ⁵⁶Fe⁺ daquele da espécie poliatômica interferente (⁴⁰Ar¹⁶O⁺) para otimização das lentes de alta resolução. Também foi monitorada a formação óxidos no plasma pela razão entre a intensidade do sinal

de $^{138}\text{Ba}^{16}\text{O}^+$ e $^{138}\text{Ba}^+$, que deve ser inferior à 0,1% , e de íons de carga dupla através da razão entre a intensidade do sinal de $^{138}\text{Ba}^{++}$ e $^{138}\text{Ba}^+$, que deve ser inferior à 3%. A calibração de massa foi realizada nos modos de baixa e média resolução e os valores de *mass offset* foram incluídos ao método para compensar alguma diferença relacionada à histerese do setor magnético. Os parâmetros instrumentais estabelecidos estão apresentados na Tabela IV.

Tabela IV. Parâmetros de operação do SF-ICP-MS.

Parâmetros	
Potência RF	1220 W
Vazão do gás principal	15 L min ⁻¹
Vazão do gás auxiliar	0,8 L min ⁻¹
Vazão do gás de nebulização	1,105 L min ⁻¹
Potencial da lente de extração	- 1980 V
Potencial da lente de foco	- 1260 V
Potencial da lente de deflexão x	-1,0 V
Potencial da lente de deflexão y	-6,2 V
Bomba peristáltica	10 rpm
Tipo de regressão	Linear
Tipo de varredura	E scan
Isótopos medidos no modo de baixa resolução	$^{51}\text{V}^+$, $^{52}\text{Cr}^+$, $^{55}\text{Mn}^+$, $^{59}\text{Co}^+$, $^{60}\text{Ni}^+$, $^{63}\text{Cu}^+$, $^{66}\text{Zn}^+$, $^{88}\text{Sr}^+$, $^{98}\text{Mo}^+$, $^{115}\text{In}^{+*}$, $^{138}\text{Ba}^+$, $^{208}\text{Pb}^+$
Isótopos medidos no modo de média resolução	$^{51}\text{V}^+$, $^{52}\text{Cr}^+$, $^{55}\text{Mn}^+$, $^{59}\text{Co}^+$, $^{60}\text{Ni}^+$, $^{63}\text{Cu}^+$, $^{66}\text{Zn}^+$, $^{88}\text{Sr}^+$, $^{98}\text{Mo}^+$, $^{115}\text{In}^{+*}$, $^{138}\text{Ba}^+$, $^{208}\text{Pb}^+$

*Empregado como padrão interno.

4.4 PREPARO DAS AMOSTRAS

4.4.1 Decomposição assistida por radiação micro-ondas (MW-AD) empregando ácido nítrico diluído

Para o procedimento de MW-AD, a amostra foi pesada em pipeta *Pasteur* de polipropileno, transferida para o frasco de quartzo, sendo a quantidade de amostra transferida para o frasco pesada por diferença. Inicialmente, a eficiência de decomposição foi avaliada para 500 mg de amostra, com adição de solução de HNO_3 (1; 2; 3,5; 7 e $9,3 \text{ mol L}^{-1}$) e 2 mL de H_2O_2 30% (m/m). Adicionalmente, o uso de HNO_3 concentrado, sem a adição de peróxido de hidrogênio, também foi avaliado. Após a avaliação dos resultados iniciais, foi feito um estudo baseado na adição de diferentes volumes de H_2O_2 (0; 1; 1,5; 2 e 3 mL) combinado com a adição de HNO_3 7 mol L^{-1} . Posteriormente, à otimização da mistura ácida, com base no teor de carbono residual e acidez residual presente nas soluções finais, foi avaliada a massa máxima de amostra. Para todas as avaliações, foi mantido fixo o volume mínimo de 6 mL de solução, conforme recomendação do fabricante. O programa de aquecimento do forno de micro-ondas utilizado para o método MW-AD foi o indicado pelo fabricante do equipamento, para decomposição de diesel, conforme indicado na Tabela V.⁷⁵ Os limites de temperatura e pressão máxima durante o ciclo de aquecimento foram de 280°C e 80 bar, respectivamente. Todas as soluções resultantes das amostras foram transferidas para frascos de polipropileno e o volume elevado a 30 mL com água purificada.

Tabela V. Programa de aquecimento do forno micro-ondas.⁷⁵ Taxa de aumento de pressão máxima de $0,3 \text{ bar s}^{-1}$.

Etapa	Potência, W	Rampa, min	Tempo de permanência, min	Exaustão, $\text{m}^3 \text{ h}^{-1}$
Aquecimento	900	20	20	60
Ventilação	-	-	20	125

A descontaminação dos frascos de quartzo foi executada com a adição de 6 mL de HNO_3 65% (m/m) e submetidos ao programa de aquecimento que segue: 900 W durante 20 min (rampa de 5 min e permanência de 15 min), conforme recomendação do fabricante.

4.4.2 Decomposição assistida por radiação micro-ondas e ultravioleta (MW-UV)

As amostras de biodiesel foram pesadas da mesma forma que no procedimento de MW-AD e transferidas para os frascos de quartzo, este com o suporte inferior de PTFE para a lâmpada de UV. Após a adição da mistura ácida, a lâmpada, juntamente com o suporte superior de PTFE, foi inserida no frasco de quartzo. Todos os experimentos foram realizados mantendo-se fixo o volume de 10 mL, de acordo com trabalhos anteriores,^{62, 64, 65} a fim de que o bulbo da lâmpada estivesse completamente coberto e, por consequência, houvesse máxima distribuição de radiação UV na solução. Os primeiros estudos relacionados à composição da mistura ácida foram feitos para decomposição de 500 mg de biodiesel, avaliando-se a adição de HNO₃ em diferentes concentrações (2; 4,5 e 7 mol L⁻¹) e diferentes volumes de H₂O₂ (0, 1 e 2 mL). Esses parâmetros foram selecionados de acordo com resultados prévios obtidos para o método MW-AD. Após a avaliação das melhores condições experimentais, com base no teor de carbono e acidez residual presentes nas soluções decompostas, foi avaliada a decomposição de até 1000 mg de amostra. O programa de aquecimento foi o mesmo utilizado para o método MW-AD (Tabela V), no entanto, a temperatura máxima foi alterada para 250 °C para evitar danos aos suportes de PTFE utilizados em conjunto com as lâmpadas UV. As soluções decompostas foram transferidas para frascos de polipropileno cujo volume foi elevado a 30 mL com água purificada.

A descontaminação dos frascos, peças de PTFE e lâmpadas UV foi feita com a adição de 8 mL de HNO₃ 65% (m/m), utilizando o mesmo programa de descontaminação do método MW-AD.

4.5 AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE DECOMPOSIÇÃO

A eficiência de decomposição dos métodos MW-AD e MW-UV foi avaliada pela determinação do teor de carbono residual (RCC) e da acidez residual (RA) presente nas soluções decompostas. O RCC foi expresso pelo total de carbono orgânico presente na solução após a decomposição da amostra em relação ao carbono orgânico total presente originalmente na amostra. A concentração de carbono presente nas amostras de biodiesel variou de 77,3 à 77,8%. A RA foi determinada por volumetria de neutralização, mediante titulação das soluções decompostas (com 0,1 mol L⁻¹ de KOH) e expressa em percentagem em relação à concentração ácida inicial no frasco de decomposição.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 AVALIAÇÃO DE INTERFERÊNCIAS NA TÉCNICA DE ICP-MS

5.1.1 Uso de padrão interno nas determinações por SF-ICP-MS

A adição de padrão interno nas determinações por SF-ICP-MS foi avaliada com o intuito de corrigir possíveis efeitos de matriz, mudanças no transporte do analito ao plasma e supressão de ionização no plasma. A escolha do padrão interno deve ser baseada na similaridade química deste com o analito podendo ser escolhido até mais de um padrão interno nas determinações quantitativas multielementares. Idealmente, o elemento químico escolhido como padrão interno não deve estar naturalmente presente nas amostras nas determinações por ICP-MS. Uma quantidade conhecida do padrão interno é adicionada às soluções de calibração e às soluções das amostras, sendo considerada a razão entre a intensidade do sinal do analito e a intensidade do sinal do padrão interno, quando é plotada a curva de calibração. Da mesma forma, o sinal do analito na amostra é normalizado com o sinal do padrão interno.^{68, 71}

O elemento químico índio é frequentemente utilizado como padrão interno, pois geralmente está presente em baixas concentrações em grande parte das amostras. Além disso, possui dois isótopos com abundância bem diferentes, ^{113}In (4,29%) e ^{115}In (95,71%), que são relativamente livres de interferência espectral. Ademais, esses isótopos possuem uma razão massa/carga média (m/z 115), estando no meio do espectro de massa, podendo ser utilizados como padrão interno na determinação de analitos de baixa e alta razão massa/carga.⁶⁹

Para avaliação do padrão interno ^{115}In nas determinações por SF-ICP-MS foi realizado ensaio de recuperação de analito para todos os elementos estudados e a adição ou não de padrão interno nas soluções decompostas. As recuperações obtidas com a adição ou não de padrão interno, para as determinações nos modos de baixa e média resolução são mostradas na Figura 5.

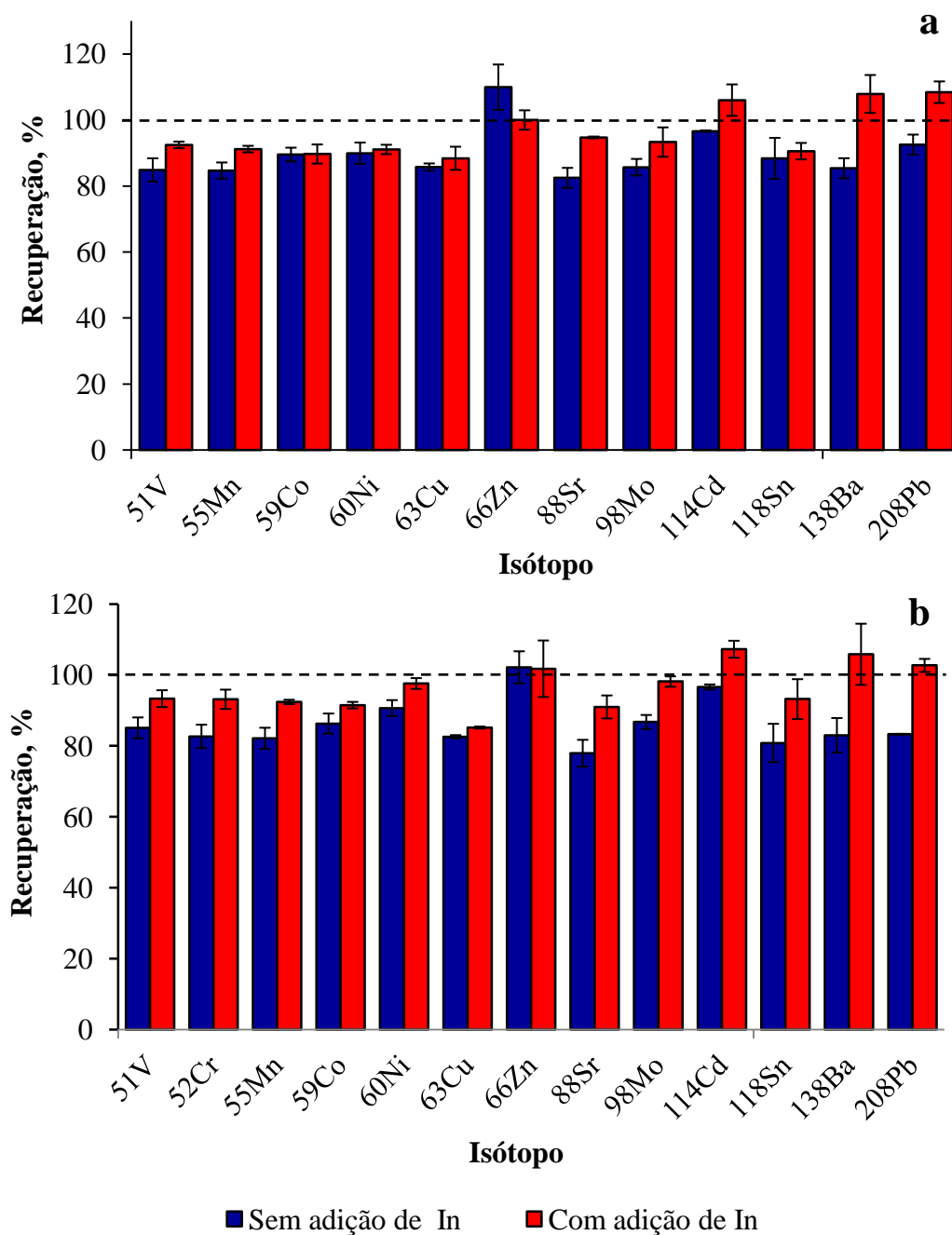


Figura 5. Comparação das recuperações obtidas em relação à amostra decomposta por MW-AD, com adição e sem adição de padrão interno, para as determinações por SF-ICP-MS nos modos de baixa a) e média resolução b). As barras representam a média e o desvio padrão para n=3.

Foi possível observar que, de um modo geral, as recuperações foram melhores quando se utiliza padrão interno. Para grande parte dos elementos quantificados as recuperações são inferiores a 90% quando não foi utilizado padrão interno. As recuperações quantitativas

utilizando In podem ser explicadas pela capacidade de corrigir possíveis interferências de transporte e da matriz no plasma. Considerando-se esses resultados e tendo em vista à baixa concentração dos analitos na amostra, sendo necessária a quantificação sem a etapa de diluição, todas as determinações subsequentes foram realizadas utilizando In como padrão interno.

Além da avaliação da recuperação dos analitos em relação à adição ou não de padrão interno foi também monitorado o sinal do padrão interno (^{115}In) em soluções contendo diferentes concentrações de C. Esse estudo foi desenvolvido para avaliar possíveis interferências físicas provocadas pela alta concentração de carbono. A Figura 6 ilustra a intensidade relativa do ^{115}In em relação as concentrações de C estudadas.

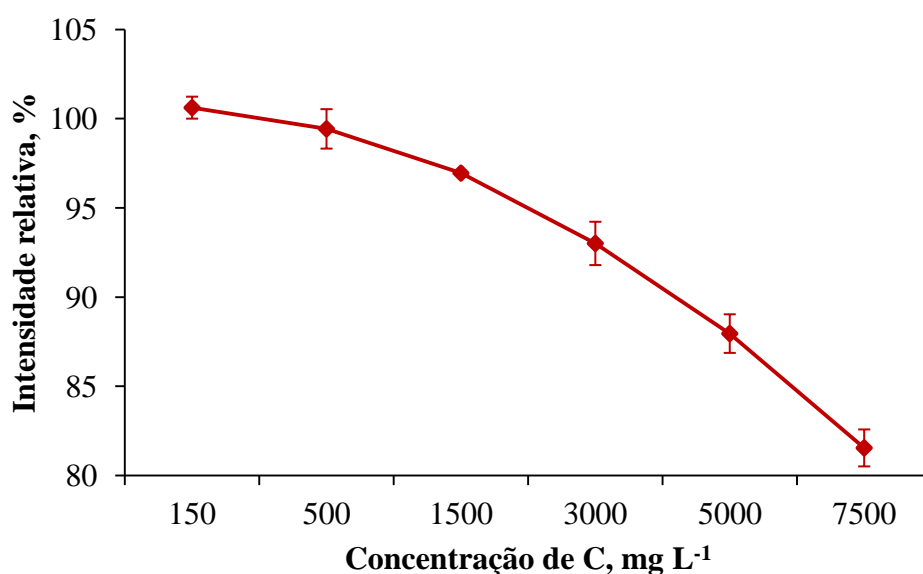


Figura 6. Intensidade relativa do sinal do padrão interno ^{115}In em relação às soluções contendo diferentes concentrações de C. As barras representam a média e o desvio padrão para $n=3$.

É possível observar pela Figura 6 um decréscimo significativo da intensidade do padrão interno ^{115}In com o aumento da concentração de C. Soluções contendo até 3000 mg L^{-1} de C em solução acarretaram em um decréscimo de intensidade do sinal do padrão interno de, no máximo, 7%. Por outro lado, para uma solução contendo 5000 mg L^{-1} de C a intensidade do sinal do ^{115}In diminuiu em torno de 12%, em relação a uma solução livre de C. Quando uma solução contendo 7500 mg L^{-1} de C foi analisada essa redução foi ainda mais significativa, cerca de 19%. Com esses resultados, foi possível verificar que o padrão interno consegue

corrigir interferências físicas que afetam o transporte do analito ao plasma. Além disso, com o aumento de teor de carbono no plasma, as condições de ionização do analito são afetadas, podendo ocorrer uma redução ou aumento do sinal analítico.¹² No entanto, após introduzir no SF-ICP-MS soluções contendo 7500 mg L⁻¹ de C foi possível observar uma grande deposição de carbono no cone de amostragem, o que pode provocar uma mudança no diâmetro do orifício do cone e alteração do potencial aplicado à lente de extração dos íons, afetando a eficiência de transporte dos analitos para o espectrômetro de massa.³⁰

5.1.2 Formação de espécies poliatômicas interferentes devido à presença de carbono

A técnica de ICP-MS possui muitas vantagens em relação a outras técnicas de determinação de elementos traço, como a sua capacidade de medir isótopos e maior sensibilidade. No entanto, uma das maiores desvantagens associada ao emprego dessa técnica é a propensão à formação de espécies poliatômicas. A introdução de soluções contendo altas concentrações de carbono pode causar a formação de muitas espécies interferentes no plasma, essas interferências não podem ser eliminadas com o uso de filtros de massa com resolução de apenas uma unidade de massa, como o analisador quadrupolo, mas podem ser resolvidas com o uso de um analisador de duplo foco.^{76,77}

Neste estudo, foram avaliadas as principais interferências causadas por íons poliatômicos de carbono nas determinações por SF-ICP-MS nos modos de baixa e média resolução. Foram avaliadas as interferências da espécie $^{13}\text{C}^{38}\text{Ar}^+$ para o isótopo $^{51}\text{V}^+$, de $^{12}\text{C}^{40}\text{Ar}^+$ para o $^{52}\text{Cr}^+$, de $^{12}\text{C}_2^{36}\text{Ar}^+$ e $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_3^+$ para o $^{60}\text{Ni}^+$ e das espécies $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{36}\text{Ar}^+$ e $^{13}\text{C}_2^{40}\text{Ar}^+$ para o isótopo $^{66}\text{Zn}^+$. Com o intuito de simular essas interferências foram preparadas soluções de referência com 5 µg L⁻¹ de V, Cr e Ni e 10 µg L⁻¹ de Zn, contendo concentrações de C de 150, 500, 1500, 3000, 5000 e 7500 mg L⁻¹ em HNO₃ 5% (v/v). As recuperações obtidas para os analitos são mostradas na Figura 7 e na Tabela VI.

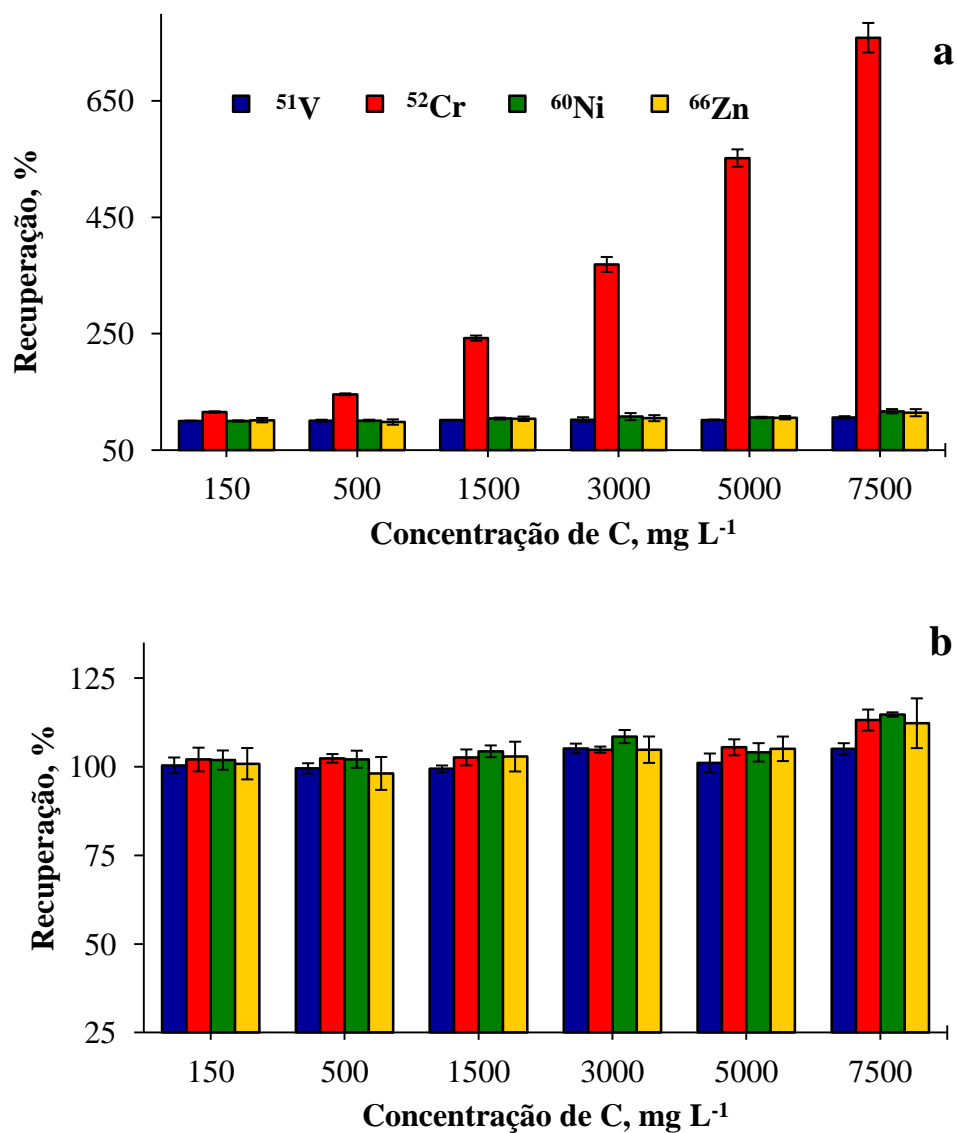


Figura 7. Recuperações de analito por SF-ICP-MS, em baixa a) e média b) resolução, para os isótopos de ⁵¹V, ⁵²Cr, ⁶⁰Ni e ⁶⁶Zn em soluções contendo diferentes concentrações de C. As barras representam a média e o desvio padrão para n=3.

Tabela VI. Interferências por íons poliatômicos de C e recuperação da analito para SF-ICP-MS operado nos modos de baixa e média resolução, para ^{51}V , ^{52}Cr , ^{60}Ni e ^{66}Zn em soluções contendo diferentes concentrações de C. Os resultados são a média para $n = 3$.

Isótopo	Interferências	Resolução	Concentração de carbono, mg L ⁻¹					
			150	500	1500	3000	5000	7500
Recuperação do analito, %								
⁵¹ V ⁺	¹³ C ³⁸ Ar ⁺	Baixa	100,3	100,4	101,4	102,5	101,8	106,1
		Média	100,4	99,5	99,4	105,1	101,1	105,0
⁵² Cr ⁺	¹² C ⁴⁰ Ar ⁺	Baixa	115,3	145,8	242,3	368,9	551,8	758,6
		Média	102,2	102,3	102,6	104,8	105,5	113,2
⁶⁰ Ni ⁺	¹² C ₂ ³⁶ Ar ⁺	Baixa	99,9	100,8	104,1	107,5	105,9	116,7
	¹² C ¹⁶ O ₃ ⁺	Média	101,8	102,1	104,3	105,5	104,0	114,7
⁶⁶ Zn ⁺	¹² C ¹⁸ O ³⁶ Ar ⁺	Baixa	101,4	98,1	103,7	104,8	105,6	114,2
	¹³ C ₂ ⁴⁰ Ar ⁺	Média	100,8	98,1	102,8	104,8	105,0	112,3

De acordo com a Tabela VI é possível observar que recuperações superiores a 115% para o isótopo ^{52}Cr foram obtidas para solução com 150 mg L^{-1} de C e recuperações superiores a 500% para soluções contendo mais que 5000 mg L^{-1} de C, quando a análise foi realizada no modo de baixa resolução. O aumento da intensidade do sinal de ^{52}Cr pode ser justificado pela formação da espécie poliatômica interferente $^{12}\text{C}^{40}\text{Ar}^+$ que possui em sua composição os isótopos mais abundantes desses elementos (98,93% para ^{12}C e 99,60% para ^{40}Ar), resultando em uma resposta superestimada da concentração de Cr. Esses resultados estão de acordo com o de outros trabalhos já publicados,^{76, 78} em que foi relatado um aumento de sinal para ^{52}Cr a partir de soluções contendo 100 mg L^{-1} de C. Por outro lado, quando o equipamento foi operado no modo de média resolução, recuperações de até 113% foram obtidas mesmo para soluções contendo 7500 mg L^{-1} de C, evidenciando que no modo de média resolução essas interferências são corrigidas, ou seja, o sinal da espécie interferente é separado com eficiência daquele do isótopo de ^{52}Cr .

Ao contrário do ocorrido para o isótopo de ^{52}Cr , para ^{51}V , ^{60}Ni e ^{66}Zn não foi detectada a formação de espécies interferentes quando a análise foi realizada operando-se o

equipamento no modo de baixa resolução. Recuperações de 100 a 106% foram obtidas para ^{51}V , de 99 a 116% para ^{60}Ni e de 98 a 114% para ^{66}Zn , demonstrando que não houve um aumento significativo do sinal analítico dos isótopos, que pudesse indicar a formação de espécies poliatômicas interferentes. Esse comportamento pode ser explicado pela baixa abundância dos isótopos ^{13}C (1,07%), ^{18}O (0,205%), ^{36}Ar (0,33%) e ^{38}Ar (0,06%) presentes nessas espécies, bem como a menor probabilidade de formação de espécies compostas de três ou mais átomos. No entanto, é possível observar pela Tabela VI que para os isótopos ^{51}V , ^{60}Ni e ^{66}Zn recuperações acima de 107% foram obtidas para soluções contendo 7500 mg L^{-1} de C, evidenciando a dificuldade de correção das interferências.

Tendo em vista os resultados obtidos no estudo realizado, referente à concentração de carbono, o qual pode levar à formação de espécies poliatômicas interferentes, foram selecionados o modo de média resolução para determinação de Cr e o modo de baixa resolução para os demais elementos avaliados. Nesse sentido, destaca-se a importância do emprego de um equipamento de alta resolução, como o SF-ICP-MS, que possibilita a separação do sinal do interferente do sinal do analito, evitando assim, a produção de resultados inexatos, como seria esperado para o biodiesel, devido a alta quantidade de carbono presente na amostra.

Além disso, considerando o que foi observado nas avaliações realizadas neste trabalho, para soluções contendo 7500 mg L^{-1} de C, em que recuperações acima de 107% foram obtidas quando o espectrômetro foi operado no modo de baixa resolução para ^{51}V , ^{60}Ni e ^{66}Zn , redução de cerca de 19% na intensidade do sinal do padrão interno e a deposição de carbono no cone amostrador, considerou-se como adequadas para quantificação as soluções decompostas contendo no máximo 5000 mg L^{-1} de C.

5.2 AVALIAÇÃO DOS MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRAS

Dois métodos de preparo de amostras, utilizando ácido nítrico diluído, foram avaliados para decomposição de biodiesel, para posterior determinação de elementos traço por SF-ICP-MS. A amostra B1 foi utilizada neste trabalho para avaliar a decomposição assistida por radiação micro-ondas (MW-AD) e a decomposição assistida por radiação micro-ondas e ultravioleta (MW-UV).

5.2.1 Decomposição assistida por radiação micro-ondas (MW-AD) empregando ácido nítrico diluído

O procedimento de decomposição por MW-AD foi baseado no mecanismo de regeneração do HNO_3 em sistema fechado, utilizando-se H_2O_2 como fonte de O_2 . Segundo trabalho já publicado, que avaliou a regeneração de HNO_3 na presença de H_2O_2 , como fonte de O_2 , foram obtidos resultados satisfatórios com a adição de 2 mL de H_2O_2 30% (m/m).⁵³ Por esse motivo, essa condição experimental foi adotada no presente trabalho e a concentração de HNO_3 otimizada de maneira monovariada. Cabe ressaltar que os resultados publicados são para matrizes biológicas e, sendo assim, a adição de diferentes volumes de H_2O_2 foi também avaliada neste trabalho.

5.2.1.1 Avaliação da concentração de ácido nítrico

Inicialmente, foi avaliada a concentração de HNO_3 (1 a 9,3 mol L^{-1}) com a adição de 2 mL de H_2O_2 e HNO_3 concentrado para a decomposição de 500 mg de biodiesel. Os resultados referentes ao RCC e a RA são apresentados na Figura 8.

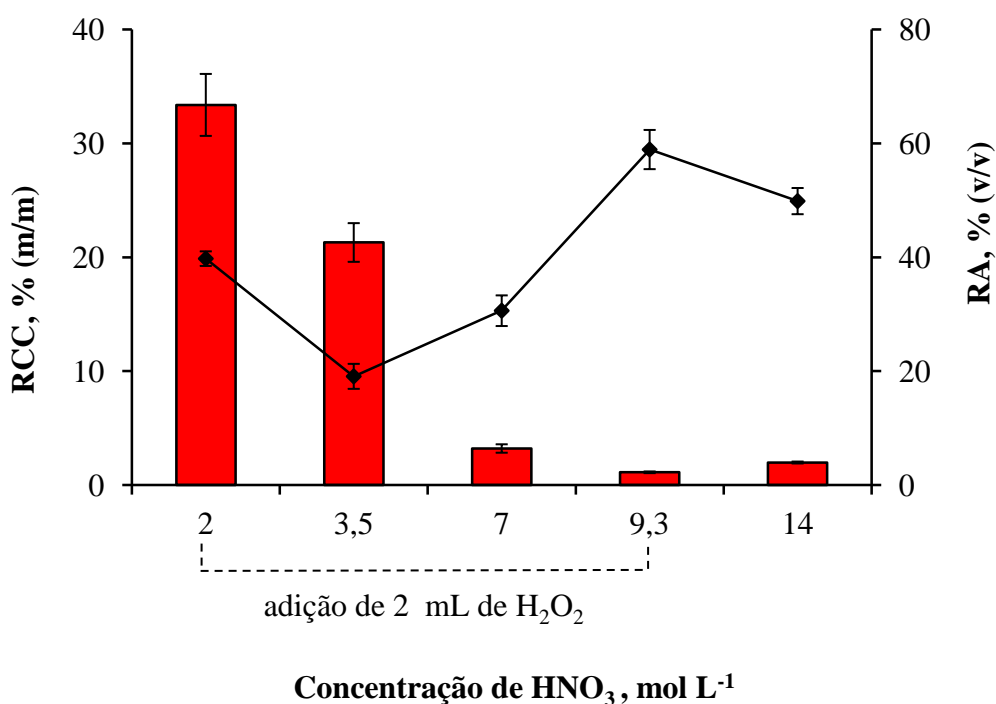


Figura 8. Efeito da concentração de HNO_3 na eficiência de decomposição de 500 mg de biodiesel com e sem adição de H_2O_2 . As barras representam o RCC e a linha a RA. Os resultados são a média e o desvio padrão para $n = 3$.

Quando a MW-AD foi realizada com HNO_3 1 mol L^{-1} a decomposição da amostra não foi completa, apresentando resíduos de óleo na solução final e, dessa forma, não foi possível medir o RCC. No entanto, quando se utilizou uma concentração de HNO_3 de no mínimo 2 mol L^{-1} , as soluções finais não continham resíduos. Porém, apesar do aspecto límpido das soluções, para as decomposições com HNO_3 2 e $3,5 \text{ mol L}^{-1}$ os teores de carbono residual foram relativamente altos, sendo de $33,4$ e $21,3\%$, respectivamente. Ainda que utilizando HNO_3 $3,5 \text{ mol L}^{-1}$ tenha sido obtida, relativa, baixa acidez residual ($19,1\%$) o alto valor de RCC revelou a baixa eficiência de decomposição com HNO_3 nessa concentração. Quando a decomposição foi conduzida com HNO_3 7 mol L^{-1} foi possível observar um aumento na eficiência de decomposição, obtendo-se RCC inferior a $4,0\%$ e RA de $30,6\%$. Com o emprego de HNO_3 $9,3$ e 14 mol L^{-1} , as soluções finais tinham menor teor de carbono residual ($1,2$ e $1,9\%$), no entanto, como esperado, a acidez residual aumentou de forma considerável, sendo acima de 50% . Considerando os melhores resultados para o RCC e a RA na decomposição de 500 mg de biodiesel, a concentração de 7 mol L^{-1} de HNO_3 foi utilizada para as avaliações posteriores do método MW-AD.

5.2.1.2 Avaliação do volume de H_2O_2 na eficiência de decomposição empregando ácido nítrico diluído

Como foi mencionado anteriormente, o peróxido de hidrogênio é geralmente utilizado na decomposição por via úmida, devido o seu alto poder oxidante. Porém, ele também pode atuar como uma fonte de O_2 , promovendo a regeneração do ácido nítrico em frasco fechado, uma vez que seus produtos de decomposição são H_2O e O_2 .⁵³ Com o intuito de estudar a eficiência de decomposição empregando HNO_3 7 mol L^{-1} , diferentes volumes de H_2O_2 foram avaliados, e os resultados são apresentados na Figura 9.

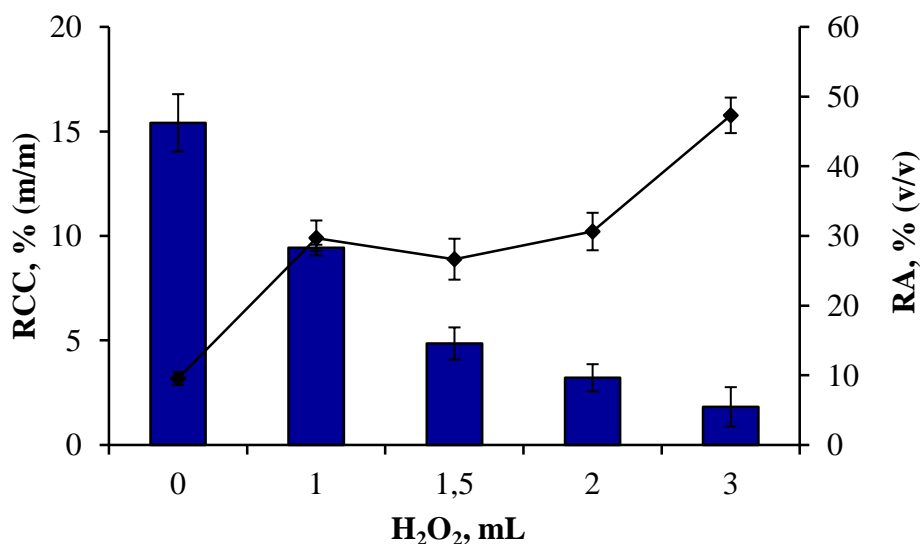


Figura 9. Influência do H₂O₂ quando combinado com HNO₃ 7 mol L⁻¹ na eficiência de decomposição de 500 mg de biodiesel. As barras representam o RCC e a linha a RA. Os resultados são a média e o desvio padrão para n = 3.

A MW-AD realizada sem a adição de H₂O₂, apenas com a adição de HNO₃ 7 mol L⁻¹, apresentou baixa eficiência de decomposição com RCC superior a 15%. Porém, a baixa acidez residual (9,5%) obtida, em comparação aos procedimentos realizados com a adição de H₂O₂, evidenciou a ausência de regeneração do ácido nítrico em sistema fechado. Quando 1, 1,5 e 2 mL de H₂O₂ foram adicionados os resultados para a acidez residual não apresentaram diferença significativa, sendo em torno de 30%. Apesar disso, o RCC variou de forma significativa para esses procedimentos. Para as decomposições com a adição de 1 e 1,5 mL foram obtidos RCCs de 9,4 e 4,9%, respectivamente. Contudo, para a decomposição com 2 mL de H₂O₂ o teor de carbono residual nas soluções resultantes foi 3,2%. Nesse sentido, foi possível perceber que com o aumento da adição de peróxido de hidrogênio a eficiência de decomposição também aumentou.

Com o intuito de alcançar uma maior eficiência de decomposição, foi adicionado 3 mL de H₂O₂, no entanto, apesar do RCC ser inferior a 2,0%, foi observado um aumento significativo da RA, sendo em torno de 50%. Esse comportamento é esperado, uma vez que com o aumento da quantidade de O₂ presente no frasco de decomposição, maior será a regeneração do ácido nítrico e, portanto, maior a RA.⁵³ Dessa forma, com o objetivo de se obter soluções decompostas com baixo teor de RCC, mas que sejam adequadas para determinação de elementos traço por SF-ICP-MS, optou-se por manter a condição

previamente avaliada, ou seja, HNO_3 7 mol L^{-1} e 2 mL de H_2O_2 , para avaliação da massa máxima de amostra a ser decomposta.

5.2.1.3 Avaliação da massa de amostra de biodiesel

Em vista da baixa concentração dos elementos presentes como contaminantes nas amostras de biodiesel, fez-se necessária a avaliação da decomposição de massas de biodiesel superiores a 500 mg. Os resultados de RCC e RA para decomposição de até 700 mg de amostra, utilizando HNO_3 7 mol L^{-1} e 2 mL de H_2O_2 , são apresentados na Figura 10.

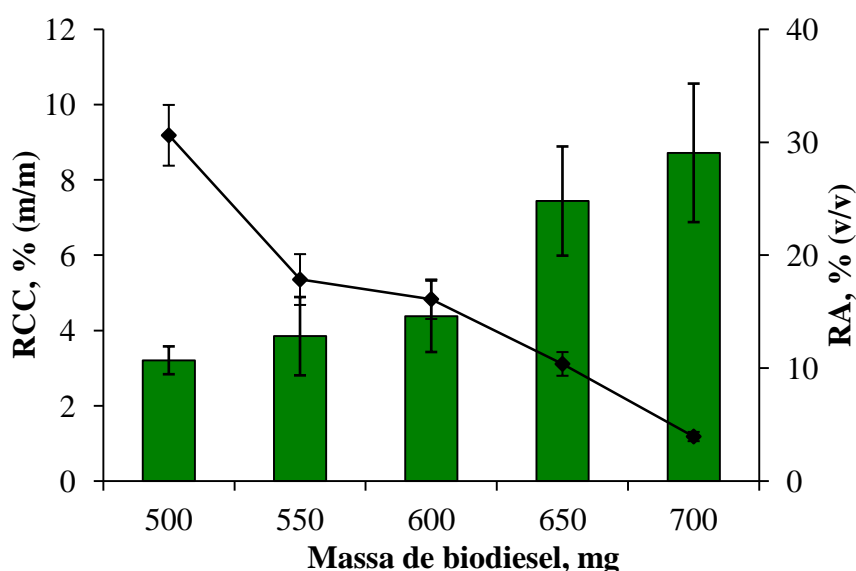


Figura 10. Avaliação da eficiência de decomposição de diferentes massas de biodiesel. As barras representam o RCC e a linha a RA. Os resultados são a média e o desvio padrão para $n = 3$.

Como pode ser observado na Figura 10, os valores de RCC obtidos para massas de 500 a 600 mg foram similares, sendo abaixo de 5,0%. Por outro lado, a redução da acidez residual obtida conforme com o aumento de massa de amostra está relacionado com o maior consumo de ácido utilizado para oxidação da matéria orgânica. Para as decomposições de 650 e 700 mg de biodiesel foram obtidos RCC e RA inferiores a 9,0 e 11%, respectivamente.

Para todas as massas avaliadas, a pressão máxima do sistema (80 bar) foi alcançada após 25 minutos de aquecimento (Figura 11a). Por outro lado, foi observado um aumento da temperatura com o aumento da massa de amostra. Para decomposição de 500, 600 e 700 mg

de biodiesel o máximo de temperatura que o sistema atingiu foi 210, 218 e 226 °C, respectivamente (Figura 11b). Apesar do aumento da temperatura, não foi observado aumento da eficiência de decomposição com o aumento de massa de amostra. Provavelmente, a diferença de temperatura não seja suficiente para promover um aumento expressivo da eficiência de decomposição.

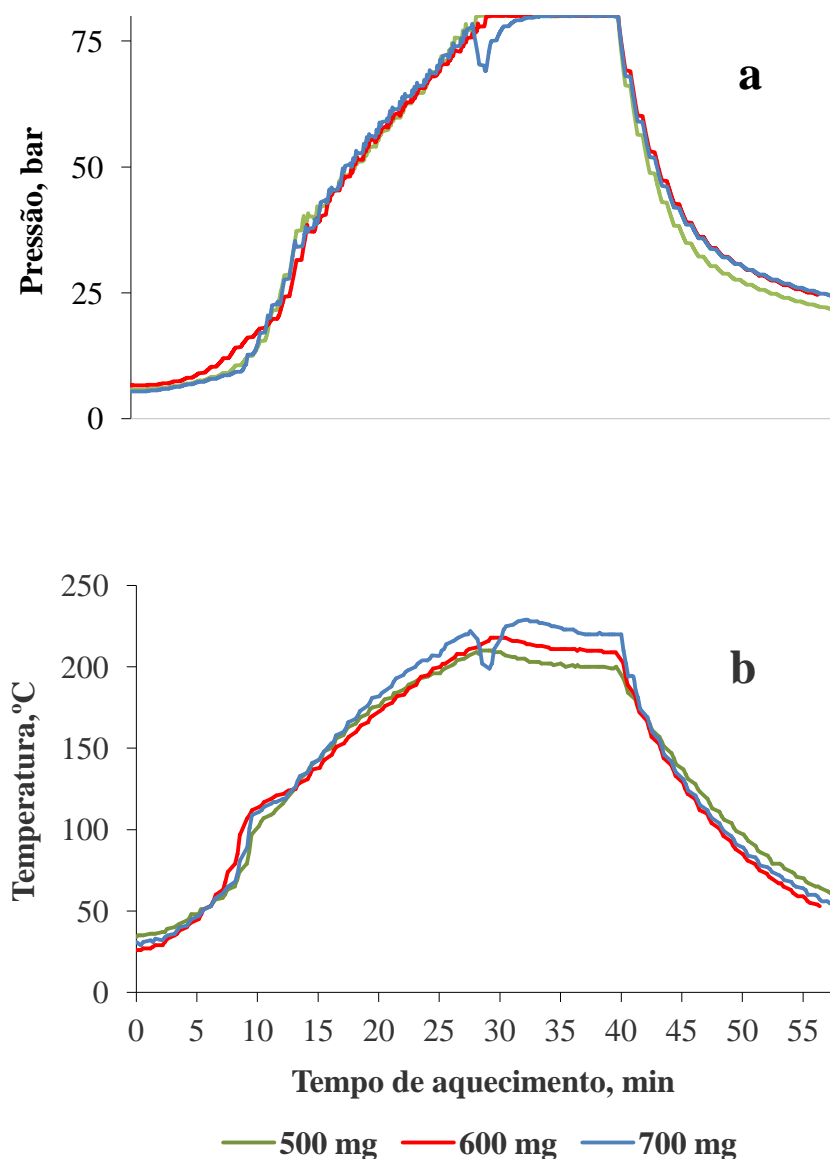


Figura 11. Perfis obtidos do programa de aquecimento do forno micro-ondas em relação à a) pressão e b) temperatura na decomposição de 500, 600 e 700 mg de biodiesel, com HNO_3 7 mol L^{-1} e 2 mL de H_2O_2 .

A decomposição de massas superiores à 700 mg não foi avaliada, pois durante o programa de aquecimento do forno micro-ondas a exaustão no nível 3 ($190 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$) permaneceu ligada durante 1 minuto por segurança, devido ao rápido aumento da taxa de pressão, acima de $0,3 \text{ bar s}^{-1}$ (Figura 12). Apesar disso, a pressão e a temperatura máxima permitidas pelo sistema não foram alcançadas até o momento da interrupção da irradiação e a repetibilidade do procedimento de decomposição não foi comprometida. Em vista da alta eficiência de decomposição (RCC de 8,7% e 1600 mg L^{-1} de C em solução) e visando a quantificação de elementos em baixas concentrações, as soluções decompostas de 700 mg de biodiesel utilizando HNO_3 7 mol L^{-1} e 2 mL de H_2O_2 pelo método MW-AD foram empregadas para quantificação dos elementos traço por SF-ICP-MS.

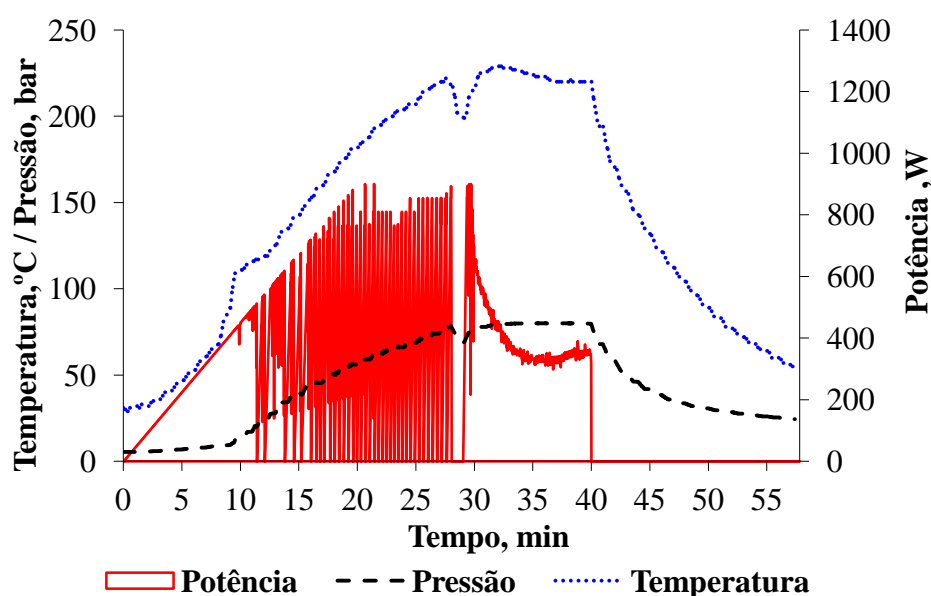


Figura 12. Perfis do programa de aquecimento do forno micro-ondas em relação à pressão, temperatura e potência na decomposição de 700 mg de biodiesel, com HNO_3 7 mol L^{-1} e 2 mL de H_2O_2 .

5.2.2 Decomposição assistida por radiação micro-ondas e ultravioleta (MW-UV)

A fim de buscar uma nova metodologia que pudesse superar as condições otimizadas no método MW-AD, a decomposição de biodiesel por MW-UV foi estudada. Dessa forma, o uso de soluções diluídas e maior massa de amostra, pretendeu-se melhorar o LD para os elementos em estudo, sem comprometer a eficiência de decomposição da amostra, pela combinação das radiações micro-ondas e ultravioleta.

5.2.2.1 Avaliação da mistura ácida para MW-UV

Com o intuito de otimizar de forma multivariada o método MW-UV, um planejamento fatorial completo (2^2), com três pontos centrais, foi executado. A concentração de HNO_3 e o volume de H_2O_2 foram as variáveis selecionadas para o estudo. Os níveis máximos do planejamento foram baseados nas melhores condições obtidas para o método MW-AD. Os sete experimentos avaliados para decomposição de 500 mg de biodiesel por MW-UV são mostrados na Tabela VII e os resultados desses experimentos em relação a RCC e RA são apresentados na Figura 13.

Tabela VII. Planejamento fatorial completo (2^2) para avaliação do método MW-UV.

Experimento	Concentração de HNO_3 , mol L^{-1}	Volume de H_2O_2 , mL
1	2	0
2	2	2
3	7	0
4	7	2
5, 6 e 7 (Ponto central)	4,5	1

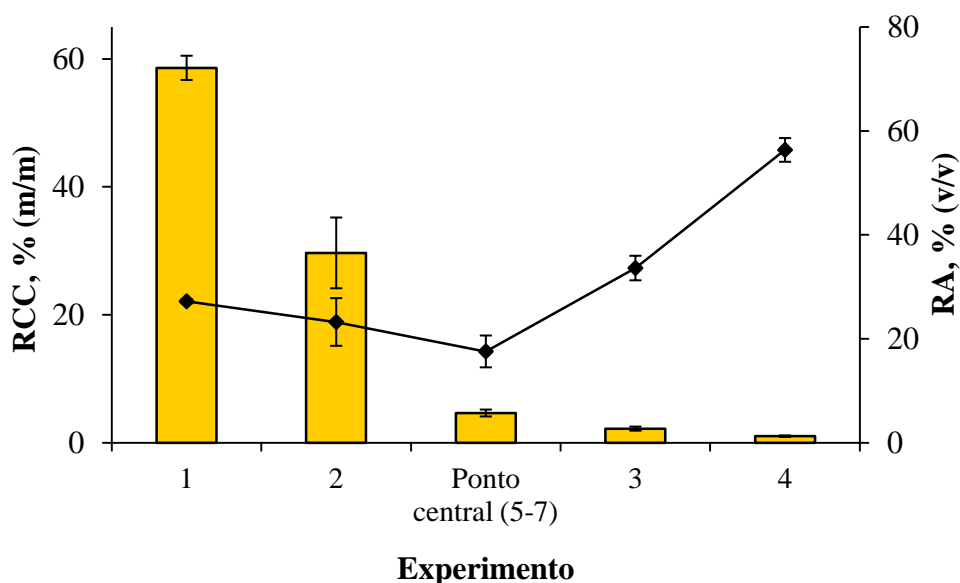


Figura 13. Avaliação da eficiência de decomposição de 500 mg de biodiesel, utilizando o método MW-UV mediante planejamento fatorial completo (2^2). As barras representam o RCC e a linha a RA. As barras representam o RCC e a linha a RA. Os resultados são a média e o desvio padrão para $n = 3$.

Em todos os experimentos, para decomposição da amostra por MW-UV foram obtidas soluções finais límpidas, livres de resíduos. No entanto, mesmo com a baixa acidez residual para os experimentos 1 e 2 (RA em torno de 25%) foi possível observar uma baixa eficiência de decomposição, apresentando RCC de 58,6 e 29,7%, respectivamente. Em contrapartida, para os demais experimentos, foi observado um aumento na eficiência de decomposição. Para os experimentos do ponto central o RCC foi 4,7 % e a RA de 17,6%. Para os experimentos avaliando o uso de HNO_3 7 mol L^{-1} (experimento 3) e HNO_3 7 mol L^{-1} com a adição de 2 mL de H_2O_2 (experimento 4) os RCCs foram abaixo de 2,5%. Porém, a RA aumentou quase duas vezes com a adição de H_2O_2 , aumentando de 33,6% para 56,3%.

Tendo em vista a aplicação da MW-UV para a decomposição de massas superiores a 500 mg, apesar de os experimentos do ponto central apresentarem baixa RA, esta condição não foi selecionada devido ao valor de RCC ser mais alto que os obtidos nos experimentos 3 e 4. Sendo assim, com a intenção de garantir a melhor condição para a MW-UV foi adotado o procedimento que não emprega a adição de reagente auxiliar, que apresentou soluções finais com baixa RA, além de melhor LD. Nesse sentido, o experimento 3, com HNO_3 7 mol L^{-1} , foi escolhido para o estudo da massa máxima de amostra.

5.2.2.2 Avaliação da massa máxima de biodiesel na decomposição por MW-UV

Como citado anteriormente, o biodiesel comercial apresenta baixo índice de contaminação por elementos traço e por isso a decomposição de massas superiores a 500 mg foram avaliadas para o método MW-UV. Os resultados obtidos de RCC e RA para a decomposição de até 1 g de biodiesel, com HNO_3 7 mol L^{-1} , são mostrados na Figura 14.

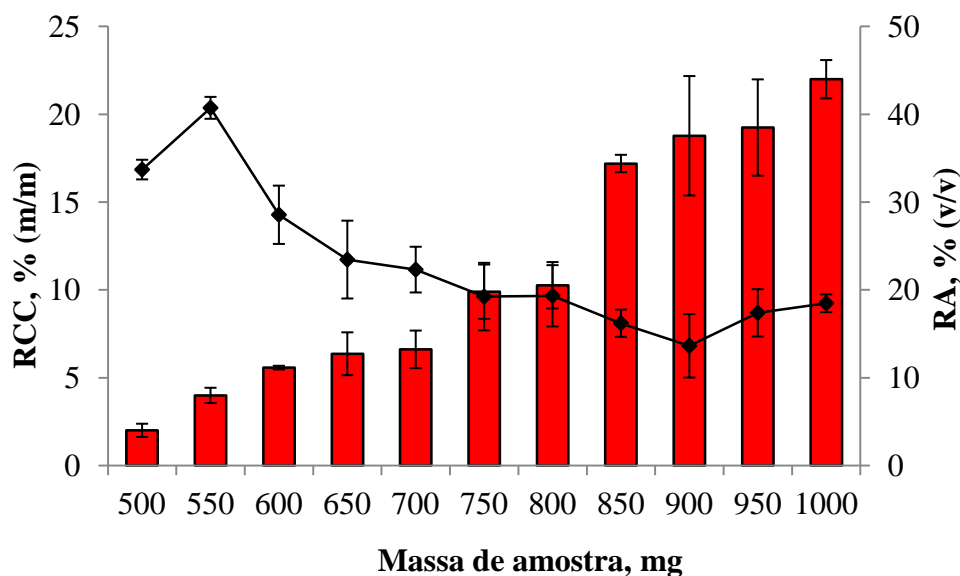


Figura 14. Eficiência de decomposição de biodiesel pelo método MW-UV em função da massa de amostra. As barras representam o RCC e a linha a RA. Os resultados são a média e o desvio padrão para $n = 3$.

A decomposição de massa de amostra superior, em relação à obtida pelo método MW-AD, foi possível utilizando a MW-UV. É possível observar na Figura 14 que RCCs de 2,0 a 6,6% foram obtidos para decomposição de 500 a 700 mg de amostra, inferior ao que foi alcançado pelo método MW-AD em que para decomposição de 700 mg de amostra o RCC foi de 8,7%, com a adição de 2 mL de H_2O_2 . Esses resultados evidenciam a alta eficiência de decomposição quando a radiação UV é combinada com a decomposição assistida por radiação micro-ondas.

Foi possível decompor até 1 g de biodiesel por MW-UV. Em nenhum dos ciclos de aquecimento a exaustão foi ligada no nível máximo e o comportamento dos programas de aquecimento foi similar para toda a faixa de massa avaliada. Os perfis do programa de aquecimento para decomposição de 500 e 950 mg de biodiesel são mostrados nas Figuras 15 e 16, respectivamente. A pressão máxima do sistema (80 bar) foi atingida para todas as massas

após 29 minutos do início do programa de aquecimento. Além disso, a temperatura máxima do sistema não variou de forma significativa para as diferentes massas de amostra, com uma variação máxima de temperatura de 30 °C entre os diferentes ciclos de aquecimento, que pode ser atribuída às diferentes massas avaliadas. Para 800 mg a 1 g de amostra foram obtidas soluções com RA de 19,3 a 13,6% e RCC de 10,3 a 22%, correspondendo à concentração de carbono em solução de 2146 a 5715 mg L⁻¹. Dessa forma, não houve nenhuma limitação instrumental em relação ao sistema de micro-ondas para que massas superiores a 1 g fossem avaliadas. Porém, baseado nas avaliações realizadas neste trabalho relacionadas à presença de carbono nas soluções residuais foram consideradas adequadas para introdução no SF-ICP-MS soluções finais com carbono residual de no máximo 5000 mg L⁻¹. Portanto, optou-se por escolher como condição ideal para determinação de elementos traço por SF-ICP-MS a decomposição de 950 mg de biodiesel pelo método MW-UV, que apresentou RA de 17,4% e RCC de 19,3%, correspondendo a 4749 mg L⁻¹ de C em solução.

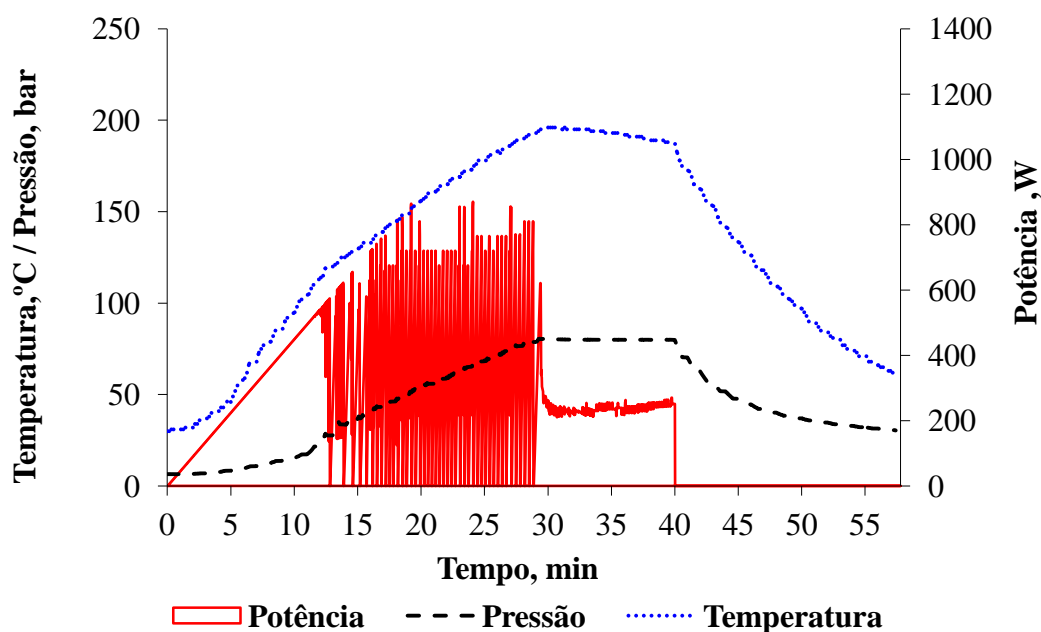


Figura 15. Perfis do programa de aquecimento do forno micro-ondas em relação à pressão, temperatura e potência na decomposição de 500 mg de biodiesel, com HNO₃ 7 mol L⁻¹, por MW-UV.

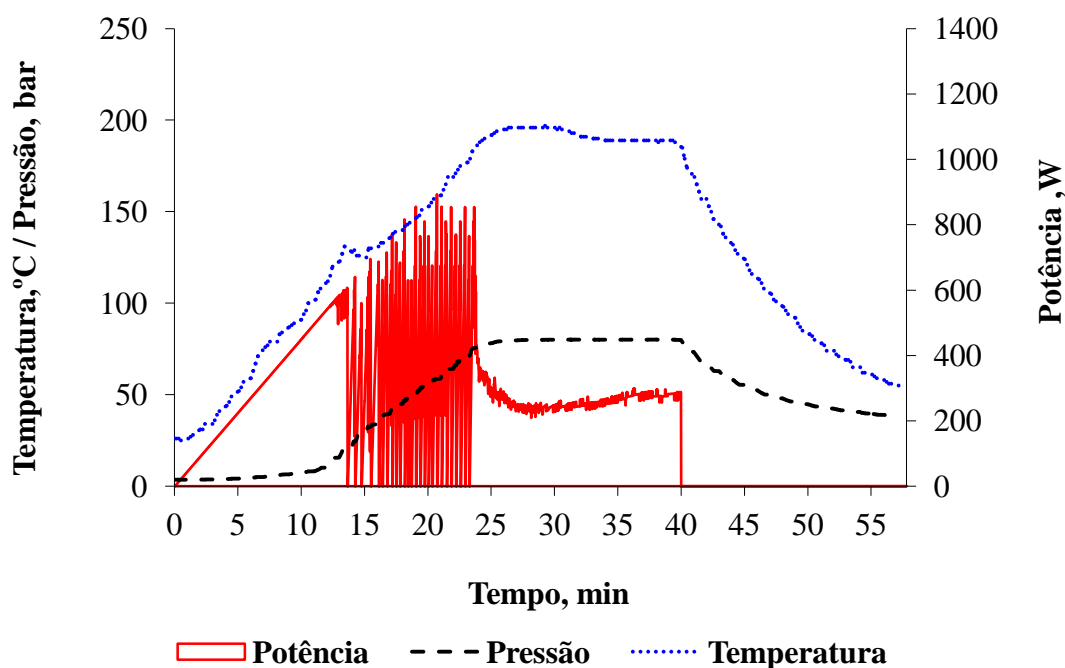


Figura 16. Perfis do programa de aquecimento do forno micro-ondas em relação à pressão, temperatura e potência na decomposição de 950 mg de biodiesel, com HNO_3 7 mol L^{-1} , por MW-UV.

Para comparar os métodos MW-AD e MW-UV foi realizada a decomposição da amostra de biodiesel por MW-AD, nas mesmas condições estabelecidas pelo método MW-UV (10 mL de HNO_3 7 mol L^{-1} e 950 mg de biodiesel). Na solução final, a RA foi de 18,6% e o RCC de 27,4%, correspondente a 6760 mg L^{-1} de C em solução. Como observado anteriormente, em relação à concentração de C presente nas soluções finais, essa solução não seria adequada para determinação direta por SF-ICP-MS. Dessa forma, o aumento do RCC em, aproximadamente, 1,4 vezes quando a decomposição foi conduzida sem a lâmpada de UV evidencia os efeitos positivos da combinação da radiação UV com o aquecimento por radiação micro-ondas, para decomposição de amostras complexas mesmo utilizando HNO_3 diluído.

Assim sendo, são mostradas na Tabela VIII as condições estabelecidas para a decomposição de amostras comerciais de biodiesel por MW-AD e MW-UV, para posterior determinação de elementos traço por SF-ICP-MS.

Tabela VIII. Condições estabelecidas para a decomposição de amostras de biodiesel por MW-AD e MW-UV.

	MW-AD	MW-UV
Concentração de HNO₃	7 mol L ⁻¹	7 mol L ⁻¹
Volume de H₂O₂	2 mL	-
Massa máxima de amostra	700 mg	950 mg
Concentração de C final	1600 mg L ⁻¹	4749 mg L ⁻¹
Concentração ácida final	0,41 mol L ⁻¹	0,05 mol L ⁻¹

5.3 DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO EM BIODIESEL POR SF-ICP-MS

A determinação de elementos traço foi realizada após as avaliações instrumentais do SF-ICP-MS e dos métodos de preparo de amostra. Os elementos quantificados foram V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Mo, Ba e Pb, utilizando ¹¹⁵In como padrão interno. As determinações foram realizadas nas soluções após a decomposição do biodiesel nas melhores condições dos métodos avaliados, MW-AD (700 mg de amostra, HNO₃ 7 mol L⁻¹ e 2 mL H₂O₂) e MW-UV (950 mg de amostra e HNO₃ 7 mol L⁻¹). Os resultados são mostrados na Tabela IX.

Tabela IX. Resultados obtidos por SF-ICP-MS após a decomposição das amostras de biodiesel pelos métodos MW-AD e MW-UV. Os resultados são a média e o desvio padrão para n = 3. (concentração em $\mu\text{g g}^{-1}$)

		Amostra					
		B1		B2		B3	
		MW-AD	MW-UV	MW-AD	MW-UV	MW-AD	MW-UV
Resolução	Isótopo						
Baixa	^{51}V	<0,002	<0,0001	<0,002	<0,0001	<0,002	<0,0001
	^{55}Mn	<0,003	<0,005	<0,003	<0,005	<0,003	<0,005
	^{59}Co	<0,006	<0,0006	<0,006	<0,0006	<0,006	<0,0006
	^{60}Ni	<0,009	<0,003	<0,009	<0,003	<0,009	<0,003
	^{63}Cu	$0,067 \pm 0,002$	$0,064 \pm 0,001$	<0,014	<0,007	<0,014	<0,007
	^{66}Zn	<0,239	<0,205	<0,239	<0,205	<0,239	<0,205
	^{88}Sr	<0,012	$0,006 \pm 0,0002$	<0,012	$0,008 \pm 0,0003$	<0,012	$0,007 \pm 0,0002$
	^{98}Mo	$0,005 \pm 0,0002$	$0,005 \pm 0,0003$	$0,005 \pm 0,0003$	$0,005 \pm 0,0001$	$0,003 \pm 0,0001$	$0,003 \pm 0,0002$
	^{138}Ba	$0,087 \pm 0,003$	$0,0910 \pm 0,005$	$0,139 \pm 0,007$	$0,145 \pm 0,005$	$0,093 \pm 0,004$	$0,101 \pm 0,006$
	^{208}Pb	<0,003	<0,0001	<0,003	<0,0001	<0,003	<0,0001
Média	^{52}Cr	<0,007	$0,004 \pm 0,0001$	<0,007	$0,004 \pm 0,0002$	<0,007	$0,002 \pm 0,0001$

Com os resultados apresentados na Tabela IX é possível verificar que para grande parte dos elementos determinados nas amostras de biodiesel por SF-ICP-MS a concentração dos analitos foi abaixo do limite de detecção para ambos os métodos de preparo de amostras avaliados, com exceção de Ba e Mo que foram detectados e quantificados em todas as amostras de biodiesel. As concentrações obtidas pelos dois métodos não apresentaram diferença estatística, com nível de confiança de 95% (teste *t-student*). Apenas na amostra B1 foi quantificado Cu e os resultados obtidos para MW-AD e MW-UV também não foram estatisticamente diferentes, com nível de confiança de 95% (teste *t-student*). Ademais, foi possível quantificar Sr e Cr nas amostras apenas quando foram decompostas por MW-UV, cujos LDs foram melhores que aqueles obtidos pelo método MW-AD.

Os resultados obtidos neste trabalho, para elementos traço em amostras comerciais de biodiesel, estão de acordo com outros trabalhos já publicados. As amostras comerciais, geralmente, apresentam a concentração desses elementos abaixo do limite de detecção mesmo quando diferentes métodos de preparo de amostras são utilizados, como emulsão,⁷⁹ microemulsão,³³ diluição em etanol⁸⁰ e decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas.⁴²

5.4 FIGURAS DE MÉRITO

Foram avaliadas neste trabalho as seguintes figuras de mérito: exatidão, precisão, limites de detecção e quantificação, para os métodos de MW-AD e MW-UV.

5.4.1 Limites de detecção e quantificação

Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) foram calculados a partir do desvio padrão (σ) de 10 leituras consecutivas do branco analítico, para ambos os métodos de preparo de amostra. Dessa forma, o LD e o LQ foram calculados como segue: $LD = 3 \times \sigma + \text{média das leituras do branco}$ e $LQ = 10 \times \sigma + \text{média das leituras do branco}$. São apresentados na Tabela X os LDs e LQs obtidos para os métodos MW-AD e MW-UV.

Tabela X. Limites de detecção e de quantificação obtidos para os métodos MW-AD e MW-UV desenvolvidos para decomposição de amostras de biodiesel. (ng g⁻¹)

Resolução	Isótopo	MW-AD*		MW-UV**	
		LD	LQ	LD	LQ
Baixa	⁵¹ V	2,24	7,85	0,13	0,23
	⁵⁵ Mn	2,76	5,87	4,84	5,42
	⁵⁹ Co	4,29	9,05	0,63	0,79
	⁶⁰ Ni	9,13	19,5	2,78	5,43
	⁶³ Cu	14,01	27,68	6,89	7,20
	⁶⁶ Zn	238,29	504,75	204,72	238,97
	⁸⁸ Sr	12,46	26,46	0,55	1,74
	⁹⁸ Mo	1,09	2,37	0,08	0,26
	¹³⁸ Ba	1,03	2,76	0,62	2,05
	²⁰⁸ Pb	2,98	10,03	0,15	0,50
Média	⁵² Cr	7,00	14,79	0,12	0,40

*Volume de aferição 30 mL e massa de amostra 700 mg.

**Volume de aferição 30 mL e massa de amostra 950 mg.

Pode-se observar na Tabela X que apenas para ⁵⁵Mn e ¹³⁸Ba os LQs obtidos para os dois métodos foram similares. Entretanto, para os demais elementos foi observado um comportamento diferente, uma vez que os LDs obtidos por MW-UV foram menores do que os obtidos por MW-AD. O aumento significativo dos LDs e LQs para o método MW-AD pode ser explicado pela adição do reagente auxiliar, o H₂O₂. A adição deste reagente faz com que haja um aumento do nível de contaminação do branco analítico contribuindo, assim, com o aumento dos LDs. Além disso, a quantidade de massa da amostra contribuiu também de forma significativa para redução dos LDs do método MW-UV, uma vez que para esse a massa de amostra decomposta foi de 950 mg enquanto pelo método MW-AD foram decompostas 700 mg de amostra.

Os limites de detecção obtidos neste trabalho para os dois métodos de preparo de amostra desenvolvidos, para grande parte dos analitos, foram melhores que os já relatados na literatura, até para métodos envolvendo massa de amostra de biodiesel superiores a 950 mg, como emulsão³² e microemulsão.⁸¹ Apenas para ⁵⁵Mn e ⁶⁶Zn os LDs obtidos neste trabalho são próximos ou superiores aos relatados na literatura. Cabe ressaltar, que grande parte dos trabalhos na literatura avalia a determinação de poucos analitos, como pode ser observado na Tabela XI.

Tabela XI. Comparação entre os limites de detecção obtidos neste trabalho com os publicados para diferentes tipos de preparo de amostra de biodiesel. (ng g⁻¹)

	Emulsão ³²	Microemulsão ⁸¹	Diluição com etanol ⁸⁰	MW-AD ⁴²	Neste trabalho	
					MW-AD	MW-UV
Ba	-	-	-	72,7	1,03	0,62
Cr	-	900	-	227,3	7,00	0,12
Cu	30	100	10	45,5	27,68	6,89
Mn	4,9	-	-	2,73	2,76	4,84
Mo	-	-	-	663,6	1,09	0,08
Ni	-	-	-	81,8	9,13	2,78
Pb	-	-	-	254,5	2,98	0,15
V	-	-	-	281,8	2,24	0,13
Zn	-	70	80	81,8	238,29	204,72

5.4.1 Avaliação da exatidão

Para avaliação da exatidão dos métodos desenvolvidos foi analisado material de referência certificado (CRM) e foi realizado ensaio de recuperação por adição de analito. Os resultados obtidos por SF-ICP-MS para o CRM HU-1 *used oil*, que foi decomposto por MW-AD e MW-UV, são mostrados na Tabela XII.

Tabela XII. Resultados obtidos por SF-ICP-MS após a decomposição do CRM HU-1 *used oil* por MW-AD e MW-UV. Os resultados são a média e o desvio padrão para $n = 3$. (concentração em $\mu\text{g g}^{-1}$)

Resolução	Isótopo	Valor certificado	MW-AD	MW-UV
Baixa	^{51}V	$7 \pm 0,5$	$7,4 \pm 0,3$	$6,9 \pm 0,3$
	^{55}Mn	18 ± 1	$18,3 \pm 0,2$	$17,5 \pm 1,1$
	^{60}Ni	45 ± 3	$47,6 \pm 2,3$	$41,9 \pm 1,7$
	^{63}Cu	3132 ± 226	3154 ± 77	3116 ± 51
	^{66}Zn	16 ± 3	$15,1 \pm 0,7$	$15,7 \pm 0,8$
	^{98}Mo	11 ± 1	$10,5 \pm 0,3$	$10,9 \pm 0,3$
	^{138}Ba	$9 \pm 0,5$	$8,7 \pm 0,4$	$8,8 \pm 0,5$
	^{208}Pb	20 ± 1	$20,8 \pm 0,9$	$20,2 \pm 1,1$
Média	^{52}Cr	15 ± 2	$16,5 \pm 0,5$	$15,3 \pm 0,7$

Os resultados obtidos mediante os dois métodos de decomposição avaliados, MW-AD e MW-UV, não foram estatisticamente diferentes segundo o teste *t-student* com nível de confiança de 95% com os valores certificados, obtendo-se recuperações de 93 a 110% para o CRM HU-1.

Além da análise do CRM, foi realizado ensaio de recuperação por adição de analito para a amostra B1, nas condições otimizadas de cada método de preparo de amostra. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela XIII.

Tabela XIII. Resultados obtidos por SF-ICP-MS para o ensaio de recuperação por adição de analito pelos métodos MW-AD e MW-UV. Os resultados são a média e o desvio padrão para n = 3.

Resolução	Isótopo	MW-AD	MW-UV
		Recuperações, %	
Baixa	⁵¹ V	97	96
	⁵⁵ Mn	98	101
	⁵⁹ Co	92	98
	⁶⁰ Ni	98	95
	⁶³ Cu	95	97
	⁶⁶ Zn	102	105
	⁸⁸ Sr	95	100
	⁹⁸ Mo	94	98
	¹³⁸ Ba	109	108
	²⁰⁸ Pb	103	107
Média	⁵² Cr	101	102

As recuperações obtidas no ensaio de adição de analito foram satisfatórias para os métodos MW-AD e MW-UV, variando de 92 a 109% sendo, portanto, consideradas quantitativas. Assim, os resultados obtidos na análise de CRM e no ensaio de recuperação revelam exatidão dos métodos de preparo de amostras de biodiesel desenvolvidos neste trabalho.

6 CONCLUSÕES

Foi possível, com o desenvolvimento desse trabalho, estudar dois métodos de decomposição de biodiesel comercial, a decomposição assistida por radiação micro-ondas e a decomposição assistida por radiação micro-ondas e ultravioleta, ambos os métodos envolvendo o uso de ácido nítrico diluído. Massas de amostra relativamente elevadas (> 700 mg) foram decompostas pelos dois métodos, tendo em vista o emprego de um sistema fechado e a utilização de reagentes diluídos. Além disso, o teor de carbono residual e acidez residual foram relativamente baixos para os dois métodos, evidenciando a alta eficiência de decomposição. Com a aplicação da MW-UV foi possível decompor massas de biodiesel superiores a 950 mg. Por MW-AD, massas de amostras de até 700 mg puderam ser decompostas, obtendo-se soluções adequadas para posterior determinação de elementos traço por SF-ICP-MS.

Possíveis interferências, como formação de espécies poliatômicas e interferências físicas, causadas pela presença de carbono nas soluções decompostas, foram resolvidas pelo emprego de um equipamento de alta resolução (SF-ICP-MS) e uso de padrão interno.

Para os dois métodos, empregando-se a decomposição assistida por radiação micro-ondas, MW-AD e MW-UV, baixos limites de detecção foram obtidos na determinação de Ba, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sr, V e Zn em biodiesel por SF-ICP-MS. Apesar disso, devido à baixa concentração desses elementos nas amostras de biodiesel comercial, dos 11 elementos avaliados apenas 4 deles foram efetivamente quantificados.

Segundo as metodologias propostas, baseadas na decomposição de biodiesel por via úmida assistida por radiação micro-ondas, é possível utilizar soluções diluídas de ácido nítrico para decomposição de altas massas de amostra, com elevada eficiência de decomposição, produzindo soluções finais adequadas para análise por ICP-MS, baixos limites de detecção e exatidão adequada para determinação de elementos traço.

7 REFERÊNCIAS

1. Gürü, M.; Keskin, A.; *J. Electron. Mater.* **2016**, 45, 3882.
2. ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução n° 45. *DOU, Diário Oficial da União*, 26 de agosto de 2014. Brasil, 2014.
3. Mahmudul, H. M.; Hagos, F. Y.; Mamat, R.; Adam, A. A.; Ishak, W. F. W.; Alenezi, R.; *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2017**, 72, 497.
4. Oliveira, F. C.; Coelho, S. T.; *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2017**, 75, 168.
5. ASTM, D6751-15c. Standard specification for biodiesel fuel blend stock (B100) for middle distillate fuels. Annual Book of ASTM Standards, 2015.
6. EN, BS EN 14538 Fat and oil derivatives – Fatty Acid Methyl Esters (FAME) – Determination of Ca, K, Mg and Na content by optical emission spectral analysis with inductively coupled plasma (ICP OES). European Standards, 2006.
7. Jain, S.; Sharma, M. P.; *Fuel*. **2014**, 116, 14.
8. Wang, Y.-F.; Huang, K.-L.; Li, C.-T.; Mi, H.-H.; Luo, J.-H.; Tsai, P.-J.; *Atmos. Environ.* **2003**, 37, 4637.
9. Sarin, A.; Arora, R.; Singh, N. P.; Sharma, M.; Malhotra, R. K.; *Energy*. **2009**, 34, 1271.
10. Jain, S.; Sharma, M. P.; *Fuel*. **2011**, 90, 2045.
11. Amais, R. S.; Teixeira, L. S. G.; Rocha, F. R. P.; *Anal. Methods*. **2015**, 7, 4396.
12. Grindlay, G.; Gras, L.; Mora, J.; de Loos-Vollebregt, M. T. C.; *Spectrochim. Acta, Part B*. **2008**, 63, 234.
13. Wiltse, H.; Winkler, M.; Tirk, P.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2015**, 30, 2223.
14. Müller, E. I.; Mesko, M. F.; Moraes, D. P.; Korn, M. G. A.; Flores, E. M. M., In: *Microwave-Assisted Sample Preparation for Trace Element Analysis*; Flores, É. M. M. (Edt.); Elsevier: Amsterdam, 2014, 99.
15. I. Stewart, I.; W. Olesik, J.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1998**, 13, 1313.
16. Ramos, L. P., Kothe, V., César-Oliveira, M. A. F., Muniz-Wypych, A. S., Nakagaki, S., Krieger, N., Wypych, F. e Cordeiro, C. S.; *Revista Virtual de Química*. **2017**, 9.
17. Balat, M.; Balat, H.; *Appl. Energ.* **2010**, 87, 1815.
18. Lôbo, I. P.; Ferreira, S. L. C.; Cruz, R. S. d.; *Quím. Nova*. **2009**, 32, 1596.

19. Knothe, G.; Krah, J.; Gerpen, J. V.; *The Biodiesel Handbook*; AOCS Press, 2010.
20. Selvaraj, R.; Praveenkumar, R.; Moorthy, I. G.; *Biofuels*. **2016**, 1, 1.
21. Ahmad, A. L.; Yasin, N. H. M.; Derek, C. J. C.; Lim, J. K.; *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2011**, 15, 584.
22. Gui, M. M.; Lee, K. T.; Bhatia, S.; *Energy*. **2008**, 33, 1646.
23. Singh, S. P.; Singh, D.; *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2010**, 14, 200.
24. Fazal, M. A.; Haseeb, A. S. M. A.; Masjuki, H. H.; *Fuel Process. Technol.* **2010**, 91, 1308.
25. Korn, M. G. A.; Santos, D. S. S. d.; Welz, B.; Vale, M. G. R.; Teixeira, A. P.; Lima, D. C.; Ferreira, S. L. C.; *Talanta*. **2007**, 73, 1.
26. Lira, L. F. B.; dos Santos, D. C. M. B.; Guida, M. A. B.; Stragevitch, L.; Korn, M. d. G. A.; Pimentel, M. F.; Paim, A. P. S.; *Fuel*. **2011**, 90, 3254.
27. Lepri, F. G.; Chaves, E. S.; Vieira, M. A.; Ribeiro, A. S.; Curtius, A. J.; Oliveira, L. C. C.; Campos, R. C.; *Appl. Spectrosc. Rev.* **2011**, 46, 175.
28. Raposo, J. D.; Costa, L. M.; Barbeira, P. J. S.; *J. Brazil Chem. Soc.* **2015**, 26, 147.
29. Korn, M. G. A.; Santos, D. C. M. B.; Guida, M. A. B.; Barbosa, I. S.; Passos, M. L. C.; Saraiva, M. L. M. F. S.; Lima, J. L. F. C.; *J. Brazil. Chem. Soc.* **2010**, 21, 2278.
30. Sanchez, R.; Sanchez, C.; Lienemann, C.-P.; Todoli, J.-L.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2015**, 30, 64.
31. Santos, E. J.; Herrmann, A. B.; Chaves, E. S.; Vechiatto, W. W. D.; Schoemberger, A. C.; Frescura, V. L. A.; Curtius, A. J.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2007**, 22, 1300.
32. Souza, R. M.; Leocádio, L. G.; da Silveira, C. L. P.; *Anal. Lett.* **2008**, 41, 1615.
33. Amais, R. S.; Garcia, E. E.; Monteiro, M. R.; Nogueira, A. R. A.; Nóbrega, J. A.; *Microchem. J.* **2010**, 96, 146.
34. Oliveira, E.; *J. Brazil. Chem. Soc.* **2003**, 14, 174.
35. Arruda, M. A. Z.; Santelli, R. E.; *Quím. Nova*. **1997**, 20, 638.
36. Krug, F. J.; *Métodos de Preparo de Amostras para Análise Elementar*; EditSBQ: São Paulo, 2016.
37. Knapp, G.; *Microchim. Acta*. **1991**, 104, 445.
38. Oliveira, A. P.; Villa, R. D.; Antunes, K. C. P.; de Magalhães, A.; Silva, E. C. E.; *Fuel*. **2009**, 88, 764.

39. Irena, B.; *Handbook of trace analysis: Fundamentals and applications*, Springer, 2016.
40. Knapp, G. In *Environmental Research and Protection: Inorganic Analysis*; Fresenius, W.; Lüderwald, I. (Edt.), Springer: 1984, 213.
41. Packer, A. P.; Sarkis, J. E. S.; Giné, M. F.; Dos Santos, E. J.; *J. Brazil. Chem. Soc.* **2014**, 25, 743.
42. Nascimento, A. N.; Naozuka, J.; Oliveira, P. V.; *Braz. J. Anal. Chem.* **2011**, 3, 131.
43. Nóbrega, J. A.; Pirola, C.; Fialho, L. L.; Rota, G.; Campos, C. E. K. M. A.; Pollo, F.; *Talanta*. **2012**, 98, 272.
44. Maciel, P. B.; de Barros, L. L. S.; Duarte, E. C. M.; Harder, M. N. C.; Bortoleto, G. G.; Abreu, C. H.; Villanueva, F. C. A.; *J. Radioanal. Nucl. Ch.* **2013**, 297, 209.
45. Gedye, R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 4729.
46. Araújo, G. C. L.; Gonzalez, M. H.; Ferreira, A. G.; Nogueira, A. R. A.; Nóbrega, J. A.; *Spectrochim. Acta, Part B.* **2002**, 57, 2121.
47. Arruda, M. A. Z.; *Trends in sample preparation*; Nova Science Publishers, New York, 2007.
48. Castro, J. T.; Santos, E. C.; Santos, W. P. C.; Costa, L. M.; Korn, M.; Nóbrega, J. A.; Korn, M. G. A.; *Talanta*. **2009**, 78, 1378.
49. Bizzi, C. A.; Flores, E. M. M.; Picoloto, R. S.; Barin, J. S.; Nobrega, J. A.; *Anal. Methods*. **2010**, 2, 734.
50. Bizzi, C. A.; Flores, E. M. M.; Barin, J. S.; Garcia, E. E.; Nóbrega, J. A.; *Microchem. J.* **2011**, 99, 193.
51. Bizzi, C. A.; Nóbrega, J. A.; Barin, J. S.; Oliveira, J. S. S.; Schmidt, L.; Mello, P. A.; Flores, E. M. M.; *Anal. Chim. Acta.* **2014**, 837, 16.
52. Bizzi, C. A.; Nóbrega, J. A.; Barin, J. S., In *Microwave-Assisted Sample Preparation for Trace Element Analysis*; Flores, E. M. M (Edt.); Elsevier: Amsterdam, 2014, 179.
53. Bizzi, C. A.; Flores, E. L. M.; Nobrega, J. A.; Oliveira, J. S. S.; Schmidt, L.; Mortari, S. R.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2014**, 29, 332.
54. Bizzi, C. A.; Barin, J. S.; Müller, E. I.; Schmidt, L.; Nóbrega, J. A.; Flores, E. M. M.; *Talanta*. **2011**, 83, 1324.
55. Cavicchioli, A.; Gutz, I. G. R.; *Quím. Nova.* **2003**, 26, 913.

56. Gouvêa, M. M.; Lima, G. S.; Silva Neto, A. A.; Pereira Netto, A. D.; Marques, F. F. d. C.; *Quím. Nova*. **2014**, 37, 337.
57. Golimowski, J.; Golimowska, K.; *Anal. Chim. Acta*. **1996**, 325, 111.
58. Pereira, J. S. F.; Wiltsche, H.; Knapp, G., In *Microwave-Assisted Sample Preparation for Trace Element Analysis*; Flores, E. M. M (Edt.); Elsevier: Amsterdam, 2014, 205.
59. Florian, D.; Knapp, G.; *Anal. Chem.* **2001**, 73, 1515.
60. Anton Paar - Multiwave PRO. <<http://www.anton-paar.com/ca-en/products/applications/microwave-assisted-uv-digestion-muv/>> Acessado em 06 de maio de 2017.
61. Limbeck, A.; *Anal. Chim. Acta*. **2006**, 575, 114.
62. Mesko, M. F.; Picoloto, R. S.; Ferreira, L. R.; Costa, V. C.; Pereira, C. M. P.; Colepicolo, P.; Muller, E. I.; Flores, E. M. M.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2015**, 30, 260.
63. Picoloto, R. S.; Pereira, R. M.; Costa, V. C.; Hartwig, C. A.; Pereira, C. M. P.; Colepicolo, P.; Duarte, F. A.; Mesko, M. F.; *J. App. Phycol.* **2017**, 29, 741.
64. Hartwig, C. A.; Pereira, R. M.; Rondan, F. S.; Cruz, S. M.; Duarte, F. A.; Flores, E. M. M.; Mesko, M. F.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2016**, 31, 523.
65. Pereira, J. S. F.; Picoloto, R. S.; Pereira, L. S. F.; Guimarães, R. C. L.; Guarnieri, R. A.; Flores, E. M. M.; *Anal. Chem.* **2013**, 85, 11034.
66. Oliveira, J. S. S.; Picoloto, R. S.; Bizzi, C. A.; Mello, P. A.; Barin, J. S.; Flores, E. M. M.; *Talanta*. **2015**, 144, 1052.
67. Vanhaecke, F., *Isotopic Analysis*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2012.
68. Becker, J. S.; *Inorganic Mass Spectrometry*; John Wiley & Sons: Nova Iorque, 2007.
69. Taylor, H. E.; *Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry*; Academic Press: San Diego, 2001.
70. Prohaska, T.; Irrgeher, J.; Zitek, A.; Jakubowski, N.; *Sector Field Mass Spectrometry for Elemental and Isotopic Analysis*; The Royal Society of Chemistry: Londres, 2015.
71. Thomas, R.; *A practical guide to ICP-MS: a tutorial for begginers*; CRC Press: USA, 2013.
72. Lum, T.-S.; Sze-Yin Leung, K.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2016**, 31, 1078.
73. Jakubowski, N.; Prohaska, T.; Rottmann, L.; Vanhaecke, F.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2011**, 26, 693.

74. Amais, R. S.; Long, S. E.; Nóbrega, J. A.; Christopher, S. J.; *Anal. Chim. Acta.* **2014**, 806, 91.
75. Multiwave PRO: Microwave Sample preparation, Anton Paar, Graz, Austria.
76. Vanhoe, H.; Goossens, J.; Moens, L.; Dams, R.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1994**, 9, 177.
77. Pohl, P.; Vorapalawut, N.; Bouyssiere, B.; Carrier, H.; Lobinski, R.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2010**, 25, 704.
78. Muller, A. L. H.; Oliveira, J. S. S.; Mello, P. A.; Muller, E. I.; Flores, E. M. M.; *Talanta.* **2015**, 136, 161.
79. Lisboa, M. T.; Clasen, C. D.; Vellar, D. C. d. S.; Oreste, E. Q.; Saint'Pierre, T. D.; Ribeiro, A. S.; Vieira, M. A.; *J. Brazil. Chem. Soc.* **2014**, 25, 143.
80. Chaves, E. S.; de Loos-Vollebregt, M. T. C.; Curtius, A. J.; Vanhaecke, F.; *Spectrochim. Acta, Part B.* **2011**, 66, 733.
81. Antunes, G. A.; dos Santos, H. S.; da Silva, Y. P.; Silva, M. M.; Piatnicki, C. M. S.; Samios, D.; *Energy Fuels.* **2017**, 31, 2944.